

КЛЕМЕНС ШИФЕР

ТЕОРИЯ ТЕПЛОТЫ

ЧАСТЬ I

ГТТИ—1933

КЛЕМЕНС ШЕФЕР

ТЕОРИЯ ТЕПЛОТЫ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТЕОРИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ. ТЕРМОДИНАМИКА

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
Е. Л. СТАРОКАДОМСКОЙ
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
проф. А. С. ПРЕДВОДИТЕЛЕВА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1933 ЛЕНИНГРАД

T—44—5a—4(2)

Clemens Schaefer

Einführung
in die theoretische Physik

Zweiter Band

Theorie der Wärme

Berlin und Leipzig 1929
Walter de Gruyter & Co.

Редакционную работу по этой книге провел П. Н. Успенский. Издание оформил А. И. Архангельский, корректуру держал И. П. Загрядский, наблюдал за выпуском Н. А. Сахаров. Рукопись слана в производство 29/VI, лист подписаны к печати в дек.бде 1932 г., книга вышла в свет в марте 1933. г. Тир. 6.000, п. зв. в листе 54400, листов в книге 221/2. Зак № 5561. ГТТИ 455. Уполн. Главлита В-39575.

Фабрика книги «Красный пролетарий», Москва, Краснопролетарская, 16.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый перевод первой части второго тома теоретической физики известного немецкого ученого Клеменса Шефера сделан со второго немецкого издания.

В этой части своего учебника автор с большим педагогическим тактом, с исключительной ясностью, полнотой и строгостью излагает вопросы теории теплопроводности и термодинамики.

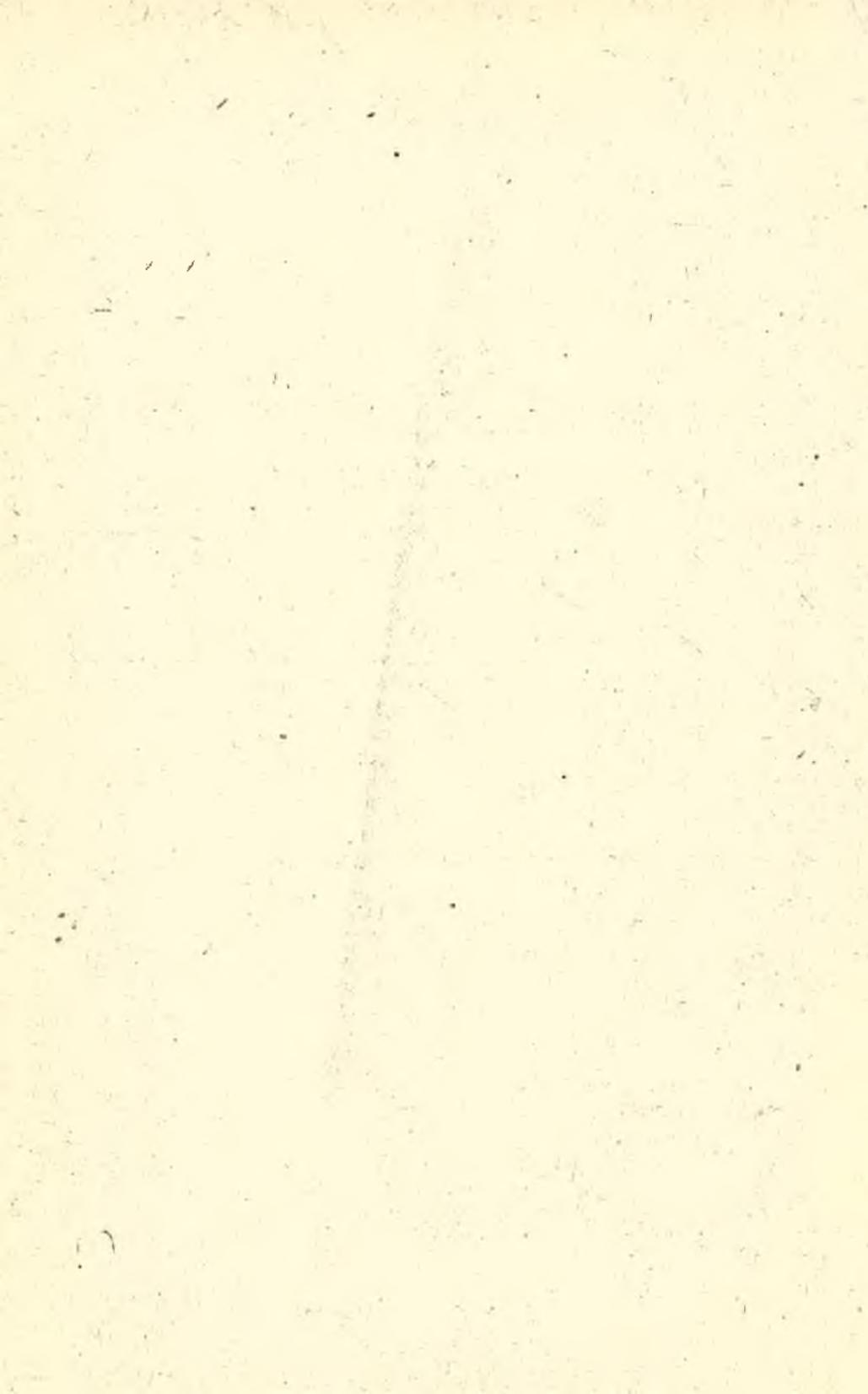
Излагая феноменологическую теорию теплопроводности, Клеменс, Шефер сосредоточивает внимание читателя на самом важном — на том, как физически ставят главнейшие задачи по теплопроводности, какой физический смысл имеют их решения и почему выбран тот, а не иной математический прием для этих решений.

Главы, посвященные термодинамике, носят те же отличительные черты. Не загромождая изложения сообщением излишнего фактического материала, Клеменс Шефер последовательно ведет читателя к усвоению и овладению основными аксиомами термодинамики и своеобразным термодинамическим методом анализа физических явлений. В этом отношении изложение Шефера основ термодинамики много проще и более легко воспринимается, чем изложение М. Планка в его классическом учебнике по термодинамике.

Для начинающего изучать более глубоко вопросы по физике тепла книга К. Шефера окажет незаменимую услугу.

А. С. Предводителев

26 ноября 1932 г.



Введение: основные факты и определения.

1. Тепловое равновесие, термометр, эмпирическая температура.

В силу чувства осязания, или, в более общей форме, в силу определенной организации нашего тела, мы распознаем у тел свойство, называемое «теплотой» или «нагретостью», различные степени которой обозначаем обыкновенно словами «горячий», «теплый», «неопределенный», «холодный» и т. д. Физическими причинами этого свойства и их законами занимается теория теплоты.

Как уже упомянуто, мы можем распознавать различные степени нагретости тела и в состоянии расположить данные вещества в ряд, соответственно увеличивающейся или уменьшающейся «степени нагретости» их. В частности мы можем также при помощи осязания высказать суждение, «одинаково ли они теплы» или обладают ли «одинаковой степенью нагретости». Наши чувства дают нам, кроме того, возможность приблизительно измерить нагретость тела, но этот способ слишком примитивен и неточен, чтобы удовлетворить требованиям науки. К тому же суждение о степени нагретости тела, которое мы осязаем, зависит от того, с какими веществами перед тем находились в соприкосновении, например, наши руки. Пусть, например, даны три вещества, «степени нагретости» которых мы определили при помощи осязания *правой* рукой; расположим эти вещества в следующий ряд:

холодное теплое горячее

Мы получили бы точно такой же последовательный ряд, если бы пользовались для осязания *левой* рукой. Напротив, если бы мы погрузили левую руку в ванну, раньше обозначенную как «холодная», а правую руку в обозначенную «горячей», а затем опустили бы обе руки в ванну, названную «теплой», то на основании ощущения левой руки было бы составлено суждение: «теплая», а на основании ощущения правой руки, наоборот, «холодная». Этот опыт объясняет влияние предварительной обработки руки, служащей в качестве измерительного прибора, и показывает субъективность суждения о степени нагретости. Ошибка становится еще большей, если исследовать два теплых тела *не одновременно или непосредственно одно за другим, а с более длинным промежутком времени*; тогда приходится полагаться на воспоминание и лишь в исключительных случаях удастся вынести правильное суждение. Если даже допустить, что благодаря ежедневному упражнению отдельные лица научаются сравнительно точно определять степень нагретости (что может быть совершенно достаточно для практических целей), то все же этой точности недостаточно для строго научного исследования тепловых явлений. Для этого нам необходим прибор, не зависящий от человека и его ощущений.

С этой целью мы должны поступить следующим образом: мы должны приводить одно и то же тело поочередно в такие состояния, которые, судя по ощущению при осязании, соответствуют различным степеням нагретости. Этого всегда можно достигнуть, как показывает опыт. Например, мы можем данное тело погружать поочередно в ванны с тающим льдом, плавящимся стеарином и кипящей водой. После того как тело пробыло в одной из ванн достаточно долгое время, мы на-ощупь определяем, что это тело стало таким же теплым как тающий лед, или стеарин, или кипящая вода. Пользуясь надлежаще подобранными ваннами, степени нагретости которых находятся между степенями нагретости тающего льда и кипящей воды, можно заставить данное тело принимать поочередно ряд состояний, соответствующих различным степеням нагретости. Можно установить, что одновременно с изменением степени нагретости в рассматриваемом теле происходят, кроме того, некоторые изменения другого характера. Например, изменяется его объем, по большей части в том смысле, что с возрастанием степени нагретости он увеличивается; далее, изменяется электропроводность; модули упругости принимают другие значения и т. д. Чтобы получить научно применимую меру степени нагретости, мы должны предположить, что наблюдаемые изменения однозначно связаны с изменениями степени нагретости. В таком случае мы можем однозначно характеризовать степень нагретости, пользуясь любым из изменений в свойствах данного тела. Например, если объем тела при тепловом равновесии с тающим льдом составляет V_0 , а при тепловом равновесии с плавящимся стеарином объем его равен V_1 , то мы можем для количественной характеристики степени нагретости этого тела пользоваться увеличением его объема ($V_1 - V_0$). Каждый раз, как происходит увеличение объема рассматриваемого тела на ($V_1 - V_0$), степень нагретости его такая же, как у плавящегося стеарина. Следовательно, любому увеличению объема $V - V_0$ соответствует тепловое равновесие с совершенно определенной ванной. Конечно, мы могли бы принять для определения степени нагретости самый объем V , а также относительное изменение электропроводности и т. д.

После того как мы получили возможность характеризовать степень нагретости какого-либо тела по изменению его объема, мы можем пользоваться этим «эталонным» телом также и для определения степени нагретости любого другого тела. Для этого мы приводим эталонное тело, которое называем «термометром», в непосредственное и возможно более тесное соприкосновение с исследуемым телом. Уже раньше опыт нам показал, что два находящиеся в соприкосновении вещества в конце концов получают одинаковую степень нагретости. В соответствии с этим мы наблюдаем, что как только термометр приведен в соприкосновение с исследуемым телом, наступает изменение объема и термометра и этого тела. При этом очень важно принять во внимание, что изменения объема обоих соприкасающихся тел имеют противоположные знаки. Если объем «термометра» увеличивается, то объем измеряемого тела уменьшается, и наоборот. Следовательно, в первом случае термометр становится теплее, а измеряемое тело — холоднее, во втором случае, как раз наоборот. Таким образом степень нагретости одного тела уменьшается, а другого увеличи-

зается: оба вещества находятся в состоянии *теплообмена*. Спустя достаточно долгое время оба объема как термометра, так и измеряемого тела становятся, однако, постоянными. Тогда мы должны сказать, что степень нагретости обоих веществ больше не изменяется: *теплообмен закончился* и оба тела находятся теперь в *тепловом равновесии*. Если мы отсчитаем по термометру изменение объема, которое соответствует определенному изменению степени нагретости его, то одновременно мы определим состояние нагретости в данный момент измеряемого тела, находящегося в тепловом равновесии с термометром.

Вводим теперь обычные обозначения. Если два тела находятся в тепловом равновесии, мы говорим: *оба тела имеют одинаковую температуру*. Таким образом, приводя наш термометр поочередно в тепловое равновесие с самыми различными телами, мы можем приписать определенную температуру всем этим телам, находящимся в тепловом равновесии с термометром; эту температуру мы сможем измерять по расширению объема термометра, соприкасающегося с данным веществом. Температура, определенная таким образом, измеряет степень нагретости тела, и термометр представляет собою научный прибор, заменяющий наши суждения о нагретости по ощущению.

Для того чтобы только что введенное понятие «температура» или «тепловое равновесие» получило разумное физическое значение, должно быть выполнено еще одно условие. Пусть «термометр» находится в тепловом равновесии одновременно как с телом *A*, так и с телом *B*. В таком случае возникает вопрос, *находятся ли* оба эти тела *A* и *B* в *тепловом равновесии также и между собою*, т. е. имеют ли они одинаковую температуру. А priori нельзя заключить, выполняется ли в природе это требование относительно теплового равновесия или нет, и это можно узнать только путем *опыта*. Опыт, действительно, решает этот вопрос всегда в утвердительном смысле; поэтому мы можем утверждать следующее: *если тело находится в тепловом равновесии одновременно с двумя другими телами, то опыт показывает, что оба последние находятся также в тепловом равновесии между собою*¹.

Наше понятие о температуре было бы, очевидно, бесполезным, если бы это требование не оказывалось всегда выполненным.

Практическое изготовление термометра приблизительно таково: наполняем ртутью полый стеклянный шарик с примыкающей к нему капиллярной трубкой; часть ртути выступает в капилляр. Это тело мы помещаем прежде всего в тающий лед и отмечаем место капилляра, до которого

¹ Что вышеприведенное положение является действительно лишь опытным, выясняется лучше всего путем сравнения с электрическим равновесием. Нельзя вообще утверждать, что если тело *A* находится в электрическом равновесии с двумя телами *B* и *C*, то и тела *B* и *C* также должны находиться в электрическом равновесии. Равновесие между тремя телами осуществляется в ряде напряжения Вольта, состоящего из проводников первого рода, но равновесия не будет, если принять во внимание проводники второго рода, т. е. электролиты. В самом деле, электролит может быть в электрическом равновесии с двумя проводниками первого рода, например *Cu* и *Zn*, но оба эти проводника (первого рода) при этом не находятся в равновесии между собою, вследствие чего возникает движение электричества, т. е. электрический ток. Таким образом ясно, что положение, о котором идет речь, не может считаться логическим следствием понятия *равновесия*.

тогда достигает объем ртути. Эту метку мы называем «точкой тающего льда» этого термометра. Затем мы погружаем термометр в кипящую воду при атмосферном давлении, после чего объем ртути увеличивается. В таком случае мы получаем вторую метку, называемую «точкой кипения», на данном приборе.

Расстояние между точкой замерзания и точкой кипения мы делим произвольно на сто равных по объему частей и продолжаем деление таким же образом вверх и вниз. В таком случае каждому делению соответствует определенная температура термометра или тела, находящегося с ним в тепловом равновесии. Обозначим температуру точки тающего льда через 0° , а точки кипения через 100° ; этим мы вводим стоградусную шкалу, которую предложил Цельсий (Celsius). Деления выше и ниже основных точек устанавливаются *равными по объему*; температуры ниже температуры точки замерзания считаются отрицательными.

Температура, определенная таким образом в градусах Цельсия, представляется произвольной, поскольку мы в основание ее положили в качестве термометрического вещества ртуть. Если бы мы вместо ртути взяли алкоголь, а в остальном поступили бы точно так же, то мы и в шкале этого термометра должны были бы разделить расстояние между обеими основными точками на сто равных частей. При сравнении показаний ртутного и алкогольного термометров *они должны, в соответствии со способом их изготовления, совпадать в основных точках. Но вообще они не дадут одинаковых показаний ни в каком промежуточном месте между этими точками.* Действительно, если мы измеряем температуру при помощи ртутного термометра, то изменение объема ртути на каждый градус будет постоянной величиной, вследствие того, что мы разделили промежуток между точкой замерзания и точкой кипения на сто *равных по объему частей*; следовательно, *объем ртути является линейной функцией температуры, когда ее измеряют посредством ртутного термометра.* Так же и расширение алкоголя на один градус представляет постоянную величину, если температура определяется посредством алкогольного термометра. *Но если определять расширение ртути при помощи алкогольного термометра или расширение алкоголя посредством ртутного термометра, то, конечно, нет никакого основания допускать, что алкоголь расширяется равномерно с «температурой» по ртутному термометру, и наоборот.* Таким образом показания обоих термометров будут вообще совпадать только в основных точках, а в остальных будут расходиться (хотя, может быть, ничтожно, как и есть на самом деле).

Это особенно ясно показывает произвольность и неудовлетворительность, свойственные нашему определению температуры. В зависимости от выбора термометрического вещества мы получаем различные температурные шкалы, ни одна из которых по существу не имеет преимуществ перед другими. Временно мы должны примириться с этим недостатком. Определенную таким образом температуру мы будем называть *эмпирической температурой* для отличия от точного определения температуры, которое мы введем позднее и которое основывается на втором принципе теории теплоты (глава третья, § 39). В последующем изложении, не делая особой отметки, мы постоянно будем подразумевать, что эмпирическая

температура определена при помощи одного и того же термометрического вещества; таким образом не должно быть сомнения относительно того, что подразумевается под температурой.

2. Количество теплоты; теплоемкость.

Некоторые обстоятельства побуждают нас установить кроме понятия о температуре еще одно новое понятие. Приводим следующий совершенно конкретный пример. Мы нагреваем поочередно в парах кипящей воды одинаковые массы различных веществ (Fe, Cu, Al, ...) до 100° C. Каждое вещество мы помещаем затем в водяную ванну температурой около 20° ; каждая ванна содержит m граммов воды. Потом ждем, пока установится тепловое равновесие между ванной и опущенным в нее телом; это узнается по тому, что длина столбика ртути u погруженного в ванну термометра более не изменяется. Тогда считываем по этому термометру окончательную температуру каждой ванны. *Оказывается, что эти конечные температуры, на которых останавливается каждое тело вместе с соответствующей водяной ванной, неодинаковы, хотя начальные температуры этих тел и водяных ванн и массы тел и водяных ванн были во всех случаях одинаковы. Таким образом конечная температура зависит при прочих одинаковых условиях также от материала куска, опущенного в ванну.*

То явление, что каждое тело и соответствующая водяная ванна останавливаются на одной общей конечной температуре, промежуточной между начальными температурами обоих, подсказывает нам следующее заключение: *в данном опыте известное количество теплоты переходит от более теплого к более холодному телу, что связано с понижением температуры более теплого и повышением температуры более холодного тела; это изменение температуры продолжается до тех пор, пока не прекратится теплообмен по достижении теплового равновесия.* Чем больше теплоты переходит от одного тела к другому, тем сильнее понижение температуры более теплого тела и повышение температуры более холодного тела. Это приводит нас к утверждению, что в вышеприведенном опыте опущенные в воду куски *отдают* водяным ваннам *различные количества теплоты*, так как повышение температуры этих ванн различно. Если мы, затем, заменим водяные ванны алкогольными (или ваннами из какого-нибудь другого вещества) и повторим теперь опыт при одинаковых остальных условиях, то заметим опять различные окончательные повышения температуры этих ванн, *а кроме того, будут различны также изменения температуры, вызываемые одним и тем же телом в различных ваннах.*

Вводимое здесь понятие «количества теплоты» будет научно пригодным для физики только в том случае, если количество теплоты представляет собою точно измеримую величину. Теперь мы заключаем, что переходящее к телу количество теплоты бывает тем больше, чем больше происходящее вследствие этого повышение температуры; поэтому мы положим количество теплоты Q , переходящее к телу (или отдаваемое им), пропорциональным разности температур в начале и в конце теплообмена. Но так как

мы видели в последнем опыте, что повышение температуры зависит также от материала, поскольку различные ванны при одинаковых условиях различно повышали свою температуру, то множитель пропорциональности должен каждый раз зависеть от материала. Наконец, конечная температура зависит еще также от массы ванны, причем опыт показывает нам, что при двойной или тройной массе водяной ванны происходящее при одинаковых условиях повышение температуры бывает уменьшено вдвое или втрое. Из этого следует также, что упомянутый множитель пропорциональности должен быть пропорционален также массе ванны. Мы удовлетворим всем данным опыта, если для количества теплоты Q , принимаемого (или отдаваемого) некоторым веществом с массой m при изменении его температуры ϑ на $\Delta\vartheta$, составим следующее уравнение:

$$Q = cm \Delta\vartheta, \quad (1)$$

где c — упомянутый множитель пропорциональности, зависящий от материала. Этот множитель мы будем называть «удельной теплоемкостью» данного вещества.

Согласно уравнению (1) единицей количества теплоты является такое количество теплоты, какое принимает количество вещества массой в 1 г, с удельной теплоемкостью $c = 1$ при повышении температуры на 1°C ; величина этой единицы зависит от нашего произвола, поскольку мы произвольно выбираем вещество, удельную теплоемкость которого принимаем равной единице; очевидно, нет способа определить c , раз мы не обладаем никаким определением Q , независимым от уравнения (1), и наоборот, нет никакого способа для измерения Q , раз нам неизвестно c . В качестве нормального вещества, удельная теплоемкость которого принята равной единице, выбрана вода. При этом, однако, необходимо еще одно ограничительное добавление, так как удельная теплоемкость вообще может зависеть от температуры и, действительно, зависит от нее¹. Таким образом выбрали воду с начальной температурой $14,5^\circ \text{C}$. *Итак, единица количества теплоты представляет такое количество теплоты, которое повышает температуру 1 г воды с $14,5^\circ$ до $15,5^\circ \text{C}$; она называется «калория».*

Вместо этого часто называют также калорией такое количество теплоты, которое нагревает 1 г воды от 0° на 1° ; эта 0° -калория на $0,8\%$ меньше 15° -калории; мы пользуемся первым определением, так как 15° -калорию можно точнее получить экспериментально, чем 0° -калорию. Наконец, под названием *большая калория* в противоположность «малой калории» подразумевают такое количество теплоты, которое

¹ Поэтому, если $\Delta\vartheta$ представляет *конечный* температурный промежуток, уравнением (1) определяется не истинная, но лишь средняя удельная теплоемкость; истинная удельная теплоемкость будет таким образом определяться по уравнению:

$$c = \frac{1}{m} \left\{ \frac{Q}{\Delta\vartheta} \right\} \quad (1a)$$

$$\lim \Delta\vartheta = 0.$$

вызывает соответствующее повышение температуры 1000 г воды. Прежде чем мы сможем перейти к измерению удельной теплоемкости, мы должны выяснить себе размерность последней. Она зависит от уравнения, посредством которого мы определили удельную теплоемкость, следовательно, от уравнения (1). Если в уравнении (1) мы берем массу m и разность температур $\Delta\vartheta = 1$, то c равно Q , т. е. *удельная теплоемкость представляет такое количество теплоты, какое надо доставить телу с массой 1 г, чтобы повысить его температуру на 1°*. Таким образом удельная теплоемкость имеет следующую размерность:

$$[c] = \frac{\text{количество теплоты}}{\text{масса} \times \text{градус}}.$$

Мы не можем ни количество теплоты ни температуру выразить в абсолютных единицах массы, длины и времени. Напротив того, мы вынуждены пользоваться в качестве новых единиц как единицей количества теплоты, т. е. калорией, так и единицей температуры, т. е. градусом Цельсия. В соответствии с этим удельная теплоемкость выражается в этих единицах так:

$$[c] = \frac{[\text{кал}]}{[\text{г} \cdot \text{град.}]} \quad (1b)$$

Определение удельной теплоемкости твердых веществ принципиально легко.

Нагреваем до температуры ϑ_1 подлежащее исследованию тело, обладающее массой M и удельной теплоемкостью c , а затем помещаем его в водяную ванну 14,5° С, масса которой m такова (что должно быть установлено предварительным опытом), чтобы повышение температуры происходило в пределах от 14,5° до 15,5° С. Пусть общая конечная температура будет ϑ_2 (впрочем, если измерения точны лишь до 1/8, то начальная температура и величина температурного интервала безразличны). В таком случае исследуемое тело отдало количество теплоты:

$$Mc(\vartheta_1 - \vartheta_2); \quad (2)$$

вода приняла количество теплоты

$$m \cdot 1 \cdot (\vartheta_2 - 14,5); \quad (3)$$

таким образом справедливо уравнение:

$$Mc(\vartheta_1 - \vartheta_2) = m(\vartheta_2 - 14,5), \quad (4)$$

откуда получается c . Этот способ называется *способом смешения*. При этом, конечно, предполагается (как и при всех упомянутых здесь опытах), что наружу не отдается никакой теплоты и что кроме названных веществ в этом процессе не принимают участия никакие другие вещества. При опыте это, конечно, не может выполняться строго; поэтому необходимо вводить в результат поправки, в рассмотрение ко-

торых мы здесь не входим, так как для нас важна лишь принципиальная сторона.

Удельную теплоемкость жидкостей определяют проще всего следующим образом: одно и то же количество теплоты сообщают, с одной стороны, количеству m воды и, с другой стороны, некоторому количеству M исследуемой жидкости. Если повышение температуры воды равно $\Delta\vartheta_1$, а жидкости $\Delta\vartheta_2$, то обозначая опять через c удельную теплоемкость данного вещества, мы имеем уравнение

$$Mc\Delta\vartheta_2 = m\Delta\vartheta_1, \quad (5)$$

чем определяется c .

Особого исследования требуют газы, причем оказывается, что при определении удельной теплоемкости твердых и жидких тел мы делали одно молчаливое предположение. Именно, так же как мы допускали возможность, что c зависит от температуры, мы должны вообще принять зависимость c от состояния тела, т. е. от остальных координат (в общем смысле этого слова), определяющих состояние тела. В предыдущем мы молчаливо предполагали, что у твердых и жидких тел можно пренебречь зависимостью удельной теплоемкости от изменений состояния (за исключением ϑ), что по данным опыта близко подходит к действительности. Но у газов это не так. Например, при нагревании данного количества газа при постоянном объеме или при постоянном давлении получают различные удельные теплоемкости, которые принято отмечать соответствующим индексом, например:

c_v представляет удельную теплоемкость при постоянном объеме,
 c_p » » » » » давлении.

Кроме этих двух удельных теплоемкостей можно различать произвольное количество других удельных теплоемкостей, в зависимости от способа доставки теплоты. Подробное рассмотрение этого составляет задачу термодинамики.

Удельная теплоемкость c_p при постоянном давлении определяется подобным же образом (по способу смешения), как у твердых и жидких тел; для определения c_v этот способ невозможен. Именно, для этой цели газ должен быть заключен для поддержания постоянного объема в сосуде, который должен нагреваться вместе с ним при доставке теплоты. Но так как масса твердого сосуда гораздо больше массы газа, то главное количество доставленной теплоты было бы использовано на нагревание сосуда, а не газа: отсюда возникают столь значительные источники ошибок, что измерение становится почти невозможным. Однако можно определить отношение $\frac{c_p}{c_v}$ путем измерения скорости звука в упомянутом газе, которая равна следующей величине:

$$\text{Скорость звука} = \sqrt{\frac{p}{\epsilon} \left(\frac{c_p}{c_v} \right)}, \quad (6)$$

где p — давление газа, а ϵ — плотность его. Из $\left(\frac{c_p}{c_v} \right)$ и c_p следует, таким образом, тотчас и c_v .

Следующая таблица дает обзор удельных теплоемкостей некоторых веществ при *обыкновенных* температурах. При очень низких температурах удельная теплоемкость всех твердых и жидких веществ становится необычайно малой; на этом мы остановимся подробно позднее.

Вещество	c в $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$	Вещество	c в $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$	Вещество (газы)	c_p	c_a
Al	0,22	Углерод	0,169	Воздух	0,2375	1,4015
Pb	0,028	Медь	0,0917	O ₂	0,2175	1,396
Fe	0,105	Кварц	0,190	N ₂	0,2438	1,41
Au	0,032	Каменная соль	0,215	H ₂	3,4090	1,403
Cd	0,055	Мрамор	0,206	Пар Hg	0,0246	1,667
Cu	0,091	Лед	0,50	He	1,2504	1,667
Ni	0,104	Кронглас	0,161			
Pd	0,058	Флинтглас	0,117			
Bi	0,026	Hg	0,033			
Zn	0,087					

ГЛАВА I.

Теория теплопроводности.

3. Понятие о теплопроводности и о тепловом потоке.

Выше мы неоднократно ссылались на тот опытный факт, что два различно нагретых тела при соприкосновении вступают в теплообмен, который продолжается до тех пор, пока оба тела не примут одинаковую температуру; при этом одно тело получает теплоту, а другое отдает ее. Если вместо того, чтобы приводить оба тела в непосредственное соприкосновение, поместить между ними любое другое вещество, соприкасающееся с каждым из них, то также наступает теплообмен, но уже через промежуточное тело, в котором таким образом возникает разность температур. Процесс оканчивается только тогда, когда все три тела принимают одинаковую температуру. В этом случае теплота проводится от тела с более высокой температурой к телу с более низкой посредством промежуточного тела, а потому подобный способ выравнивания температуры называют *теплопроводностью*. Теория теплопроводности, основанная Фурье, рассматривает особенности этого процесса, например, ход изменений температуры с течением времени в каждом данном месте в зависимости от материальных констант и внешних условий.

Надо заметить, что существуют еще другие способы выравнивания температур, а именно через *лучеиспускание* и через *конвекцию тепла*. Первое можно наблюдать в чистом виде, если поместить в вакуум на расстоянии друг от друга два различно нагретых тела; температуры выравниваются, несмотря на то, что тела помещены в вакууме. Как мы увидим позднее, от нагретого тела исходят волны, которые распространяются через вакуум. Рассмотрение их относится частью к оптике, частью к термодинамике; мы вернемся к этому в соответствующем месте. Мы упоминаем о них здесь, так как излучения никогда нельзя вполне избежать, а потому его постоянно следует принимать во внимание.

Наконец, под конвекцией понимают движение теплоты одновременно с материальным носителем ее. Например, если сильно нагретое тело находится в воздухе, то прежде всего нагревается прилежащий слой воздуха, благодаря этому плотность его становится меньше плотности окружающего воздуха; теплый воздух поднимается, причем его место опять занимает более холодный воздух. Таким образом нагретое тело испытывает потери тепла вследствие воздушных течений, которых никогда нельзя устранить вполне. Конечно, мы не можем здесь входить в подробности относительно теплового излучения и конвекции, так как касаемся их лишь, поскольку они налагаются на явление чистой теплопроводности.

Мы ограничиваемся общей поправкой на них, достаточной для наших предварительных целей.

Теплота ведет себя при всех явлениях теплопроводности так (это видно из простых упомянутых выше опытов), как если бы она была неуничтожаемой жидкостью, которая течет от более теплых тел к более холодным, стремясь равномерно распределиться, но не изменяя общего своего количества. Такое представление далеко не достаточно для объяснения всех тепловых явлений, наоборот, мы скоро (во второй главе) узнаем случаи, когда теплота возникает или уничтожается. Но для теории теплопроводности эта гипотеза достаточна и дает наиболее простую картину явления, так что мы будем ее пока придерживаться. Таким образом по этому представлению тепловой поток есть как бы поток жидкости, и потому, естественно, мы будем пользоваться некоторыми понятиями из гидродинамики.

Представим себе любое тело, через которое течет теплота. Поток жидкости в определенном месте, очевидно, является вполне определенным, если даны, во-первых, его направление и, во-вторых, количество жидкости, протекающей в рассматриваемом месте через поперечное сечение, нормальное к направлению тока. Таким образом поток теплоты, как всякий поток, обладает свойствами вектора. Введем теперь следующий вектор, который назовем \mathbf{j} . Пусть его абсолютное значение $j = |\mathbf{j}|$ равно количеству теплоты, протекающему в 1 сек. через единицу поперечного сечения, перпендикулярного к направлению теплового потока, и пусть его направление совпадает с направлением потока. Этот вектор \mathbf{j} мы называем *плотностью теплового потока*. Таким образом по правилам теории векторов составляющая \mathbf{j}_n теплового потока в любом направлении n равна:

$$\mathbf{j}_n = j \cos(\mathbf{j}n), \quad (7)$$

откуда, далее, получается, если мы допускаем, что n поочередно совпадает с направлением осей x, y, z :

$$\left. \begin{aligned} j_x &= j \cos(\mathbf{j}, x) \\ j_y &= j \cos(\mathbf{j}, y) \\ j_z &= j \cos(\mathbf{j}, z) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Левые стороны этих уравнений, очевидно, представляют при этом компоненты в декартовых координатах теплового потока. Умножая эти уравнения (8) на $\cos(\mathbf{j}, x), \cos(\mathbf{j}, y), \cos(\mathbf{j}, z)$ и суммируя их, получим:

$$j = |\mathbf{j}| = j_x \cos(\mathbf{j}, x) + j_y \cos(\mathbf{j}, y) + j_z \cos(\mathbf{j}, z). \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) показывают, как тепловой поток любого направления разлагается на свои компоненты в декартовых координатах и составляется из них.

Теперь представим себе, что через тело, по которому протекает ток, проведено поперечное сечение f (рис. 1), и выясним, какое количество теплоты протекает через него в 1 сек.

С этой целью мы разлагаем f на бесконечно малые элементы df и строим для каждого из этих элементов df соответствующий ему вектор \mathbf{j} и нормаль n . Поток \mathbf{j} разлагаем теперь на две составляющие, одну параллельно n , которую назовем \mathbf{j}_n , и вторую перпендикулярно к n , следовательно, тангенциально к df , которую назовем \mathbf{j}_t . Этими обоими потоками \mathbf{j}_n и \mathbf{j}_t вполне заменяется реальный поток. Так как \mathbf{j}_t параллелен элементу поверхности df , то он не проводит теплоты через df ; таким образом для вычисления количества теплоты, проходящего в 1 сек. через df , следует принимать во внимание только \mathbf{j}_n . Поток оказывается равным $\mathbf{j}_n df$. Суммируя эти значения для всей поверхности поперечного сечения f , получим для всего количества теплоты, протекающей через f в 1 сек., значение:

$$Q = \sum \mathbf{j}_n df = \int \mathbf{j}_n df. \quad (10)$$

Если поверхность f замкнутая, причем мы обозначим ее через S , а n будет означать *внутреннюю* нормаль, то все количество теплоты

проходящее через замкнутую поверхность S в 1 сек., будет представлено уравнением:

$$Q = \int \mathbf{j}_n dS. \quad (10a)$$

Выражение $\int \mathbf{A}_n dS$, образованное с любым вектором \mathbf{A} по аналогии с последним уравнением, называется в векторном анализе «поток» вектора \mathbf{A} через поверхность S ; основание для такого обозначения ясно.

Количество теплоты, протекающей не в единицу времени, но в элемент времени dt , получают из уравнения (10) или (10a) простым умножением на элемент времени dt , и отсюда интегрированием по времени количество теплоты, протекающей в конечное время, что очевидно без дальнейшего пояснения.

4. Связь между тепловым потоком и температурой.

Представим себе теперь замкнутую поверхность, через которую по уравнению (10a) протекает за время dt количество теплоты

$$Q dt = dt \int \mathbf{j}_n dS;$$

в силу этого произойдет нагревание объема τ , ограниченного поверхностью S , если, конечно, мы оставляем без внимания все вторичные процессы, например химические, какие могли бы происходить в веществе. Так как тепловой поток может быть совершенно произвольным, то, конечно, нельзя допускать, что происходящее в объеме τ повышение температуры будет равномерным; поэтому мы разделим

объем на бесконечно малые элементы $d\tau = dx dy dz$, обладающие массой dm , и обозначим вызванное в таком элементе объема повышение температуры через $d\vartheta$. Если обозначить удельную теплоемкость этого элемента объема через c , то ему необходимо сообщить количество теплоты $c d\vartheta dm$; если мы введем плотность ϵ , так что масса $dm = \epsilon d\tau$, то количество теплоты, доставляемое одному элементу объема $d\tau$, оказывается $\epsilon c d\tau d\vartheta$, а общее количество теплоты, поступающее в объем τ , получается интегрированием по τ и равно $\int \epsilon c d\vartheta d\tau$, причем ϵ и c должны вообще рассматриваться как функции места.

Но именно для этого количества теплоты мы уже составили выше другое выражение и, приравнявая их и деля на $d\tau$, получаем:

$$\int \mathbf{j}_n dS = \int \epsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} d\tau. \quad (11)$$

При этом мы написали производную $\frac{d\vartheta}{dt}$ как частную производную, так как ϑ , как уже выше замечено, вообще изменяется от точки к точке, здесь же имеется в виду лишь изменение во времени в определенном месте, т. е. при постоянных x, y, z .

В этом уравнении слева стоит интеграл по поверхности, справа — интеграл по объему, и посредством преобразования интегралов по теореме Гаусса легко перевести стоящий слева интеграл по поверхности также в интеграл по объему. Так как по теореме Гаусса для любого вектора \mathbf{A} при положительной внутренней нормали справедливо соотношение

$$-\int \mathbf{A}_n dS = \int \operatorname{div} \mathbf{A} d\tau, \quad (12)$$

то, применяя это к вектору \mathbf{j} в уравнении (11), получаем соотношение

$$-\int \operatorname{div} \mathbf{j} d\tau = \int \epsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} d\tau,$$

или

$$\int \left(\operatorname{div} \mathbf{j} + \epsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right) d\tau = 0. \quad (13)$$

Это уравнение должно быть справедливым для любого объема τ , который может быть сколь угодно большим или малым. Следовательно, этот интеграл может обратиться в нуль только при исчезновении подинтегральной функции. Если бы в объеме τ находились области, где подинтегральная функция была бы больше нуля, и такие области, где бы она была меньше нуля, то интеграл исчезал бы вследствие уничтожения положительных частей отрицательными. Но интеграл можно с одинаковым правом применить к одним лишь положительным областям, и уравнение (13) станет в этом случае невозможным; однако оно должно быть пригодным во всех случаях, а потому подинтегральная функция должна быть тождественно равной нулю; следовательно, между \mathbf{j} и ϑ должно постоянно существовать соотношение:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = -\epsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t}, \quad (14)$$

которое в прямоугольных координатах выразится так:

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = -\varepsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t}. \quad (15)$$

Это уравнение выражает лишь то, что все количество тепла, поступающее в единицу объема, повышает температуру последнего в соответствии с его удельной теплоемкостью и плотностью.

Это уравнение можно было бы, конечно, вывести непосредственно, не пользуясь теоремой Гаусса. Мы приведем и этот второй вывод, так как в нем, пожалуй, яснее выступает физический смысл уравнения. Этот вывод имеет, впрочем, тот недостаток, что ограничивается определенной, например, декартовой системой координат, тогда как уравнение (14) подходит для всех систем координат.

Рассмотрим параллелепипед с длиной ребер dx , dy , dz ; ребра параллельны осям координат. Мы хотим вычислить количество теплоты, втекающей в него за элемент времени dt . Рассмотрим прежде всего две поверхности величиною dy , dz , обозначенные на рис. 2 цифрами 1 и 2; на обеих строим внутренние нормали. Последняя у поверхности 1 совпадает с положительным направлением оси x -ов, у поверхности 2 она прямо противоположна ему. Вершина A параллелепипеда имеет координаты x , y , z , так что поверхность 1 лежит в плоскости $x = \text{const}$, поверхность же 2 в плоскости $x + dx = \text{const}$. Теперь возьмем нормальные компоненты \mathbf{j} по отношению к поверхностям 1 и 2; в первом случае это \mathbf{j}_x , во втором $\mathbf{j}_{-x} = -\mathbf{j}_x$. Таким образом по уравнению (10) в единицу времени через поверхность 1 протекает количество теплоты:

$$(\mathbf{j}_x)_x dy dz, \quad (16a)$$

через поверхность же 2:

$$(\mathbf{j}_{-x})_{x+dx} dy dz = -(\mathbf{j}_x)_{x+dx} dy dz. \quad (16b)$$

При этом в (16a) введен индекс x , а в (16b) индекс $x + dx$, чтобы указать на то, что значение \mathbf{j}_x образуется в (16a) в плоскости $x = \text{const}$, а в (16b) в плоскости $x + dx = \text{const}$. Разложив теперь $(\mathbf{j}_x)_{x+dx}$ в ряд Тейлора и ограничиваясь линейными членами, получим:

$$(\mathbf{j}_x)_{x+dx} = (\mathbf{j}_x)_x + \left(\frac{\partial \mathbf{j}_x}{\partial x}\right)_x dx;$$

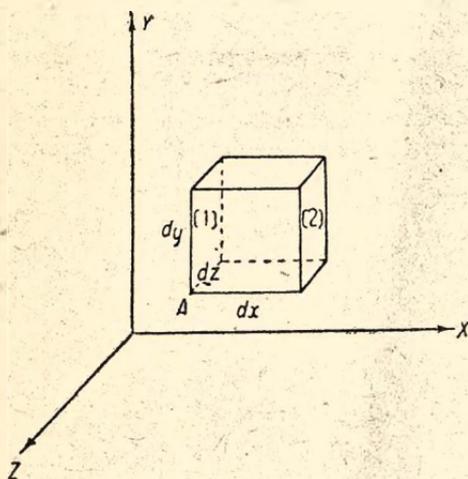


Рис. 2.

подставляя это в уравнение (16b) и складывая с уравнением (16a), находим для количества теплоты $Q^x dt$, протекающей во время dt через поверхности 1 и 2, значение:

$$Q^x dt = - \frac{\partial j_x}{\partial x} d\tau dt. \quad (17a)$$

Аналогично этому количество теплоты, протекающей во время dt через обе поверхности $dz dx$, равно:

$$Q^y dt = - \frac{\partial j_y}{\partial y} d\tau dt, \quad (17b)$$

через поверхности $dx dy$:

$$Q^z dt = - \frac{\partial j_z}{\partial z} d\tau dt. \quad (17c)$$

Складывая все три уравнения (17), находим полное количество теплоты, втекающей в параллелепипед за время dt :

$$Q dt = - \left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) d\tau dt. \quad (18)$$

Это количество теплоты вызывает в объеме $d\tau$ повышение температуры $d\vartheta$; поэтому данное количество теплоты (18) можно выразить также через удельную теплоемкость c и плотность ϵ следующим образом:

$$\epsilon c d\vartheta d\tau; \quad (19)$$

при сопоставлении этих уравнений, наконец, получается опять уравнение (15):

$$- \left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) = \epsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t}. \quad (15)$$

Если желательно вывести по этому способу соответствующее уравнение, например в полярных координатах (r, φ, θ) , то следует вместо параллелепипеда пользоваться соответствующим элементом объема, ограниченного сферическими поверхностями.

5. Связь между составляющими теплового потока и составляющими градиента температуры.

Мы не можем ничего предпринять с уравнением (15), пока не сумеем прибавить второе уравнение, которое совместно с (15) позволит составить путем исключения величин j_x, j_y, j_z дифференциальное уравнение для одного ϑ . Такое уравнение, действительно, можно найти, потому что мы еще не выразили то обстоятельство, что *тепловой поток существует только при наличии разности температур*. Таким образом, можно уже заранее ожидать, что существует связь между компонентами теплового потока j_x, j_y, j_z и величинами $\frac{d\vartheta}{dx}, \frac{d\vartheta}{dy}, \frac{d\vartheta}{dz}$, характери-

зующими изменения температуры в данном объеме, а, возможно, и с производными еще высших порядков, например $\frac{d^2\vartheta}{dx^2}$, $\frac{d^2\vartheta}{dx dy}$ и т. д.

Во всяком случае можно утверждать следующее: если мы обозначим температуру в некоторой точке (x_0, y_0, z_0) через ϑ_0 и обратим внимание на соседние точки (x, y, z) , то можем существующую там температуру ϑ разложить в ряд Тейлора:

$$\vartheta = \vartheta_0 + \left(\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)_0 (x - x_0) + \left(\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)_0 (y - y_0) + \left(\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)_0 (z - z_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}\right)_0 (x - x_0)^2 + \dots \quad (20)$$

и если мы выберем рассматриваемую область, т. е. абсолютные значения $(x - x_0)$, $(y - y_0)$, $(z - z_0)$ очень малыми, чтобы ограничиться линейными членами, то результаты уравнения (20) можно будет формулировать так: тепловое состояние вблизи точки (x_0, y_0, z_0) выражается посредством термических величин ϑ_0 , $\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)_0$, $\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)_0$, $\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)_0$, которые все относятся к точке (x_0, y_0, z_0) . Поэтому можно принять, что величины j_x , j_y , j_z в любой точке (x, y, z) также зависят только от величин ϑ , $\frac{d\vartheta}{dx}$, $\frac{d\vartheta}{dy}$, $\frac{d\vartheta}{dz}$, но не от производных высших порядков. Мы можем, таким образом, написать, понимая под F_1 , F_2 , F_3 известные функции:

$$\left. \begin{aligned} j_x &= F_1 \left(\vartheta, \frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z} \right), \\ j_y &= F_2 \left(\vartheta, \frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z} \right), \\ j_z &= F_3 \left(\vartheta, \frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z} \right). \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Эти функции мы разложим в ряд по их аргументам, причем опять ограничимся линейными членами, и тогда получим, если A , B , и l_{ik} означают некоторые коэффициенты:

$$\left. \begin{aligned} j_x &= F_1 = A_x + B_x \vartheta - l_{11} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} - l_{12} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} - l_{13} \frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \\ j_y &= F_2 = A_y + B_y \vartheta - l_{21} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} - l_{22} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} - l_{23} \frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \\ j_z &= F_3 = A_z + B_z \vartheta - l_{31} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} - l_{32} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} - l_{33} \frac{\partial\vartheta}{\partial z}. \end{aligned} \right\}$$

Так как из опыта известно, что если в данном объеме нет никакой разности температур, т. е. если $\frac{d\vartheta}{dx} = \frac{d\vartheta}{dy} = \frac{d\vartheta}{dz} = 0$, то нет также никакого теплового потока, то все коэффициенты A , B должны быть равны нулю. Таким образом получим выражения:

$$\left. \begin{aligned} j_x &= -l_{11} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} - l_{12} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} - l_{13} \frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \\ j_y &= -l_{21} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} - l_{22} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} - l_{23} \frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \\ j_z &= -l_{31} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} - l_{32} \frac{\partial\vartheta}{\partial y} - l_{33} \frac{\partial\vartheta}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Знак при этом выбирается так, чтобы коэффициенты l_{ik} , называемые *коэффициентами теплопроводности*, были положительными, что практически удобнее, вообще же не имеет никакого значения.

Нужно особенно подчеркнуть, что ограничение линейными членами в уравнениях (22) есть гипотеза, которая может быть оправдана только совпадением теоретических данных с данными опыта. Так как это имеет место в широких пределах, то мы принимаем за основу уравнения (22) как достаточно точное выражение действительных соотношений.

Уравнения (22) относятся к общему случаю тела, не обнаруживающего никакой симметрии. Напротив, если мы рассматриваем тело, обладающее некоторой симметрией, то происходят значительные упрощения, причем отдельные коэффициенты l_{ik} исчезают или становятся равными друг другу. Здесь мы имеем дело с проблемой, совершенно аналогичной той, которая описывается законом Гука в теории упругости, где путем общих рассуждений получается выражение потенциала упругости для общего случая несимметричного тела. Это выражение затем все более упрощается в соответствии с увеличением степени симметрии. Мы не будем вообще заниматься явлениями в кристаллах, однако еще раз ненадолго вернемся к общим выражениям (22).

Прежде всего надо заметить, что величины $\frac{d\vartheta}{dx}$, $\frac{d\vartheta}{dy}$, $\frac{d\vartheta}{dz}$ представляют компоненты вектора, значение которого равно:

$$+ \sqrt{\left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\vartheta}{dz}\right)^2}$$

и направление которого такое же, как направление наибольшего подъема температуры. Такой вектор носит название *градиента* упомянутого скаляра; таким образом $\frac{d\vartheta}{dx}$, $\frac{d\vartheta}{dz}$ представляют компоненты вектора $\text{grad } \vartheta$ (*градиент температуры*). При таком способе написания уравнения (22) гласят:

$$\left. \begin{aligned} -j_x &= l_{11} \text{grad}_x \vartheta + l_{12} \text{grad}_y \vartheta + l_{13} \text{grad}_z \vartheta, \\ -j_y &= l_{21} \text{grad}_x \vartheta + l_{22} \text{grad}_y \vartheta + l_{23} \text{grad}_z \vartheta, \\ -j_z &= l_{31} \text{grad}_x \vartheta + l_{32} \text{grad}_y \vartheta + l_{33} \text{grad}_z \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Из них видно, что компоненты вектора $-j$ представлены как линейные однородные функции компонентов вектора $\text{grad } \vartheta$. Такую функциональную связь двух векторов можно встретить в других областях физики, например в теории момента инерции, в теории упругого растяжения и упругого натяжения. Итак, мы можем сказать: *Тепловой поток j представлен в уравнении (22) или (23) как линейная, однородная функция вектора температурного градиента.*

Что же касается самого коэффициента теплопроводности, то теоретически нет никакого основания принимать, что $l_{ik} = l_{ki}$, другими словами, что линейная функция *симметрична*, как это имеет место, например, при моментах инерции. Но из наблюдений выяснилось¹ с достовер-

¹ Ср. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, стр. 397. Пусть читатель обратит особое внимание на эту фундаментальную работу по общей физике кристаллов, так как мы по недостатку места вообще исключили рассмотрение кристаллов.

ностью, что до сих пор неизвестно ни одного кристалла, для которого было бы $l_{ik} \neq l_{ki}$, хотя, конечно, отнюдь нельзя исключить такую возможность в будущем. В настоящее время мы во всяком случае можем допустить, что в выражениях (22) и (23) имеет место равенство

$$l_{ik} = l_{ki}; \quad (24)$$

таким образом число коэффициентов теплопроводности уменьшается с 9 до 6. Но 6 коэффициентов симметричной линейной функции вектора образуют компоненты симметричного тензора (второго ранга), а именно, l_{11}, l_{22}, l_{33} , очевидно, преобразуются как квадраты, а $l_{23} = l_{32}$, $l_{13} = l_{31}$, $l_{12} = l_{21}$, как произведения разностей координат. Таким образом первые три величины соответствуют моментам инерции, а последние — моментам девиации. Они вполне определяют тензор и при этом, конечно, также и «тензорный эллипсоид», равно как и главные его оси по величине и направлению. Главные оси тензорного эллипсоида со своей стороны соответствуют так называемым «главным значениям» тензора, которые мы обозначим через l_1, l_2, l_3 . Последние образуют в общем случае ($l_1 \neq l_2 \neq l_3$) прямоугольную систему осей, именно систему главных осей тензорного эллипсоида, где каждое направление равноправно противоположному направлению, что свойственно тензору. Если мы выберем произвольно три направления так, чтобы направление главного значения тензора l_1 совпадало с положительной осью x -ов, а направление l_2 — с положительной осью y -ов и, наконец, направление l_3 с положительной осью z -ов, то при таком расположении координат компоненты тензора $l_{23} = l_{32}$, $l_{13} = l_{31}$, $l_{12} = l_{21}$ должны будут исчезнуть, т. е.:

$$l_{12} = l_{23} = l_{13} = 0.$$

Мы можем, таким образом, путем специального выбора системы координат постоянно достигать того, что система уравнений (22) или (23) будет принимать следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} -j_x &= l_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = l_1 \text{grad}_x \vartheta, \\ -j_y &= l_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = l_2 \text{grad}_y \vartheta, \\ -j_z &= l_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = l_3 \text{grad}_z \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

В дальнейшем мы будем основываться на этой форме уравнений. Выбранные здесь координаты называются *главными осями проводимости*; в чисто математическом смысле они вполне соответствуют главным осям инерции твердого тела или главным направлениям расширения и т. д.

Мы видим, что если заменить x через $-x$, y через $-y$, z через $-z$, уравнения не изменяются, т. е. что при этом выборе системы координат плоскости координат в отношении теплопроводности являются плоскостями симметрии. Если предположим, далее, что, например, x можно за-

менить через y , т. е. что при вращении на 90° около оси z -ов кристалл должен притти в исходное положение, то из уравнения (25) следует:

$$-j_y = l_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \quad -j_x = l_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad -j_z = l_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial z},$$

а это совместимо с уравнениями (25) лишь в том случае, если принять $l_1 = l_2$. В этом случае плоскости yz и плоскости xz представляют *равноценные плоскости симметрии*. Наконец, если можно, кроме того, z заменить через x , то следует также положить $l_3 = l_1$; обозначим теперь общее значение трех коэффициентов $l_1 = l_2 = l_3$ просто через l , и в случае изотропии уравнения (25) перейдут в следующие:

$$\left. \begin{aligned} -j_x &= l \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = l \operatorname{grad}_x \vartheta, \\ -j_y &= l \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = l \operatorname{grad}_y \vartheta, \\ -j_z &= l \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = l \operatorname{grad}_z \vartheta, \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

или в векторной форме

$$-j = l \operatorname{grad} \vartheta. \quad (27)$$

В этом случае тензор с тремя главными значениям l_1, l_2, l_3 вырождается в скаляр l ; формально это вполне соответствует случаю, когда три главных момента инерции твердого тела равны друг другу.

Из уравнения (27) получается следующее физическое значение l . Возьмем куб с длиной стороны в 1 см , две противолежащие друг другу поверхности которого имеют разность температур в 1° . В таком случае градиент температуры равен 1 , так как обе поверхности отстоят друг от друга также на 1 см . Следовательно, по уравнению (27) коэффициент проводимости равен $|j|$, т. е. равен количеству теплоты, протекающей в 1 сек. через поверхность в 1 см^2 . Таким образом, мы можем сказать: *проводимость l изотропного тела есть то количество теплоты, какое протекает в 1 сек. через единицу поверхности, если градиент температуры равен 1 .*

Уравнения (14) или (16) равно как и уравнение (26) или эквивалентное ему (27) позволяют нам исключить j , т. е. составить дифференциальное уравнение для одного только ϑ .

6. Дифференциальное уравнение теплопроводности, пограничные условия.

Чтобы выполнить упомянутое исключение, нам следует только произвести в уравнении (27) операцию «div» и затем ввести результат в уравнение (14). Тогда тотчас же получается:

$$\operatorname{div} (l \operatorname{grad} \vartheta) = \epsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t}, \quad (28)$$

или, если произвести дифференцирование, причем надо заметить, что l вообще есть функция места и, следовательно, также подлежит дифференцированию:

$$l \operatorname{div} \operatorname{grad} \vartheta + (\operatorname{grad} \vartheta, \operatorname{grad} l) = \varepsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t}, \quad (29)$$

или, наконец, так как $\operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi = \Delta \Phi$:

$$l \Delta \vartheta + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \frac{\partial l}{\partial y} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \frac{\partial l}{\partial z} = \varepsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t}, \quad (30)$$

которое в случае вполне однородной среды, т. е. при пространственно постоянной проводимости l , сводится к следующему более простому уравнению:

$$\frac{l}{\varepsilon c} \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial \vartheta}{\partial t}, \quad (31)$$

с которым мы, главным образом, будем иметь дело. Выясняется, что весь процесс зависит *ceteris paribus* только от положительного множителя $\frac{l}{\varepsilon c}$, который мы, понятным образом, назовем *температурной проводимостью* и для которого введем особое обозначение:

$$k^2 = \frac{l}{\varepsilon c}. \quad (32)$$

Прежде чем подойти ближе к решению уравнения (31), мы займемся еще пограничными условиями, т. е. условиями, какие должны существовать все время на границе рассматриваемой среды или в местах, где соприкасаются две среды. Известно, что эта задача (аналогичная задаче о колеблющейся струне) вообще только тогда определена, когда к дифференциальному уравнению добавляются надлежащие пограничные условия.

Прежде всего рассмотрим случай, когда на поверхности раздела сходятся две среды, термические данные которых мы обозначим индексами 1 и 2. В таком случае на обеих сторонах поверхности раздела будет вообще одинаковая температура, т. е. первое пограничное условие у нас будет такое:

$$\vartheta_1 = \vartheta_2. \quad (33)$$

На поверхности раздела температура изменяется непрерывно. Этому не противоречит то обстоятельство, что в качестве начального состояния может быть выбран температурный скачок. Например, если привести в соприкосновение во время $t=0$ два куска металла, один с температурой 1000° , а другой с температурой 0° , то вначале на поверхности раздела, очевидно, существует температурный скачок, который, конечно, тотчас начнет выравниваться путем теплопроводности.

Для нахождения пограничных условий теплового потока \mathbf{j} рассмотрим часть dS пограничной поверхности (рис. 3) и построим маленький цилиндр с площадью основания dS и высотой h , которая будет бесконечно малой более высокого порядка, чем dS . Поверхность основания нахо-

дится в первой среде (слева от поверхности раздела), равная же противоположная ей поверхность находится во второй среде (справа от поверхности раздела). Внутренние нормали обозначим соответственно через n_1 и n_2 . Вычислим количество теплоты, вытекающее из этого цилиндра в 1 сек., которое должно быть равным количеству теплоты \bar{Q} , возникающему в 1 сек. внутри цилиндра, т. е. на поверхности раздела. Так как при вычислении можно пренебречь боковой поверхностью цилиндра, бесконечно малой высшего порядка, чем dS , то вытекающее в 1 сек. количество теплоты, очевидно, равно

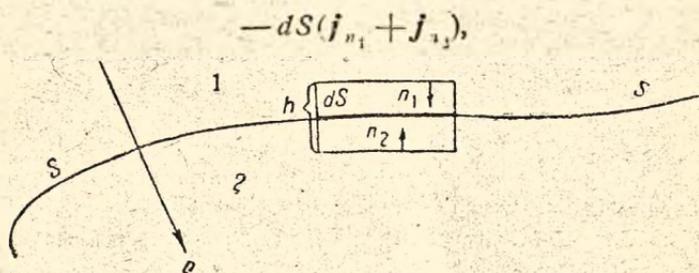


Рис. 3.

и оно должно быть равным \bar{Q} . В общем, — отвлекаясь от отдельных особых случаев [например от явления Пельтье (Peltier)], — можно принять, что пограничная поверхность не содержит источников теплоты, так что возникающее на пограничной поверхности количество теплоты \bar{Q} надо принять равным нулю. Отсюда следует пограничное условие:

$$j_{n_1} + j_{n_2} = 0,$$

причем нормали n_1 и n_2 взяты так, как показано на рис. 3. Но если мы проведем, как то же обозначено на рисунке, нормаль n так, чтобы она направлялась от первой среды ко второй, и если обозначим поток в первой среде через j_1 , а во второй через j_2 , то $j_{n_1} = (j_1)_n$ и $j_{n_2} = -(j_2)_n$ и вышеприведенное уравнение примет вид:

$$(j_1)_n = (j_2)_n. \quad (34)$$

Это показывает непрерывность нормальной компоненты потока. Полагая согласно уравнению (27) $-j = l \text{grad } \vartheta$, а также $-j_n = l \text{grad}_n \vartheta$, получим из (34):

$$l_1 \frac{\partial \vartheta_1}{\partial n} = l_2 \frac{\partial \vartheta_2}{\partial n}. \quad (35)$$

К этим пограничным условиям, относящимся к поверхности раздела двух соприкасающихся тел, прибавляются еще условия, характеризующие процессы на границе наблюдаемого тела. Эти процессы можно разделить на естественные и искусственные, смотря по тому, может ли установиться данное состояние на границе само собой или же для него необходимы

особые экспериментальные приспособления. Пограничные условия, относящиеся к обоим этим случаям, мы будем обозначать соответствующим образом.

Если пограничная поверхность предоставлена самой себе, то происходит потеря тепла путем излучения, проводимости и конвекции вследствие существующей разности температур с внешним миром. Согласно с законом Ньютона принимают в первом грубом приближении, что общая потеря тепла элемента с поверхностью dS в течение времени dt пропорциональна величине элемента поверхности dS , элемента времени dt и разности температуры с внешним пространством; если температура последнего ϑ_a , а h означает множитель пропорциональности, то количество теплоты, теряемое элементом поверхности dS во время dt (так называемый закон охлаждения Ньютона), равно:

$$h(\vartheta - \vartheta_a) dS dt,$$

а так как вследствие этого существует тепловой поток изнутри к поверхности, то он переносит во время dt количество теплоты

$$-j_n dS dt = +l \frac{\partial \vartheta}{\partial n} dS dt.$$

Оба выражения одновременно представляют *условие для свободной незащищенной границы*:

$$h(\vartheta - \vartheta_a) = l \frac{\partial \vartheta}{\partial n}, \quad (36)$$

или иначе, так как разность $\vartheta - \vartheta_a$ можно так же хорошо обозначить через ϑ , потому что ϑ_a постоянна и, следовательно, при дифференцировании отпадает:

$$h\vartheta = l \frac{\partial \vartheta}{\partial n}. \quad (37)$$

Константу h называют *коэффициентом внешней теплопроводности*.

Таково естественное состояние пограничной поверхности. Путем экспериментальных приспособлений можно вызвать различные другие состояния. Например, можно добиться того, что температура ϑ на поверхности будет постоянной или вообще заданной функцией координат и времени. Это искусственное пограничное условие выразится так:

$$\vartheta = \varphi(x, y, z, t), \quad (38)$$

причем

$$\vartheta = 0 \quad (39)$$

представляет частный случай.

Другое искусственное условие можно создать, удаляя с каждого участка поверхности определенное количество теплоты в единицу времени. Это означает, что должен существовать тепловой поток, направленный

к поверхности, покрывающий убыль тепла. Следовательно, J_n представляет также определенную функцию x, y, z, t , или иначе:

$$l \frac{\partial \theta}{\partial n} = f(x, y, z, t). \quad (40)$$

В особом случае $f(x, y, z, t)$ может оказаться постоянной, равной нулю, т. е. через данную поверхность теплота проводиться не будет; такую поверхность называют *адиабатически изолированной*, а уравнение, полученное как частный случай уравнения (40):

$$l \frac{\partial \theta}{\partial n} = 0 \quad (41)$$

адиабатическим условием.

Физическому разделению на естественные и искусственные пограничные условия можно противопоставить другое, аналитического характера. Мы различаем *однородные* и *неоднородные* условия. Однородными называются такие, которые не содержат члена, свободного от θ и ее производных. Следовательно, уравнения (37), (39) и (41) являются однородными пограничными условиями, а (38) и (40) — неоднородными. Это различие играет существенную роль при составлении общих интегралов уравнения теплопроводности.

7. Общее замечание относительно интегралов при однородных и неоднородных пограничных условиях, однозначность решений.

Прежде чем перейти к доказательству того, что при данном начальном состоянии и заданных пограничных условиях температура однозначно определяется дифференциальными уравнениями совместно с этими условиями, мы должны разобрать некоторые свойства интегралов нашего уравнения. При этом обнаружится важное различие в них в зависимости от того, однородны или неоднородны пограничные условия.

Пусть будет задано какое-нибудь однородное условие на границе, например:

$$l \frac{\partial \theta}{\partial n} = 0,$$

и будут известны два решения θ_1 и θ_2 дифференциального уравнения (31), одновременно удовлетворяющие требуемому условию на границе. В таком случае будет также тождественно:

$$\left. \begin{aligned} k^2 \Delta \theta_1 &\equiv \frac{\partial \theta_1}{\partial t}, \\ k^2 \Delta \theta_2 &\equiv \frac{\partial \theta_2}{\partial t}, \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

$$\left. \begin{aligned} l \frac{\partial \theta_1}{\partial n} &\equiv 0, \\ l \frac{\partial \theta_2}{\partial n} &\equiv 0, \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

причем тройной знак равенства означает тождества. Образует теперь разность или сумму обоих решений и обозначим $\vartheta_1 \mp \vartheta_2$ сокращенно через ϑ . В таком случае при вычитании или сложении получается из равенств (42):

$$k^2 \Delta \vartheta \equiv \frac{\partial \vartheta}{\partial t};$$

из равенств (43) следует также:

$$l \frac{\partial \vartheta}{\partial n} = 0.$$

Но это значит: разность и сумма двух решений ϑ_1 и ϑ_2 сами являются решениями дифференциального уравнения и предписанного однородного добавочного условия. То же относится, конечно, и к выражению $A\vartheta_1 \pm B\vartheta_2$, если ϑ_1 и ϑ_2 умножить на любые константы A и B .

Посмотрим теперь, как будет обстоять дело, если дополнительное условие неоднородно. Пусть, например:

$$l \frac{\partial \vartheta}{\partial n} = f(x, y, z, t),$$

и даны опять два решения ϑ_1 и ϑ_2 дифференциального уравнения и этого пограничного условия. В таком случае получается тождественно:

$$\left. \begin{aligned} k^2 \Delta \vartheta_1 &\equiv \frac{\partial \vartheta_1}{\partial t}, \\ k^2 \Delta \vartheta_2 &\equiv \frac{\partial \vartheta_2}{\partial t}, \end{aligned} \right\} \quad (42a)$$

$$\left. \begin{aligned} l \frac{\partial \vartheta_1}{\partial n} &\equiv f(x, y, z, t), \\ l \frac{\partial \vartheta_2}{\partial n} &\equiv f(x, y, z, t). \end{aligned} \right\} \quad (43a)$$

Если составить теперь сумму и разность $\vartheta_1 \pm \vartheta_2$, которые оба мы опять обозначим через ϑ , то, хотя ϑ и подчиняется дифференциальному уравнению (31), но оно удовлетворяет уже не заданному пограничному условию, а некоторому другому, именно:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta = \vartheta_1 + \vartheta_2 \text{ подчиняется условию: } l \frac{\partial \vartheta}{\partial n} &\equiv 2f(x, y, z, t) \\ \vartheta = \vartheta_1 - \vartheta_2 \text{ подчиняется условию: } l \frac{\partial \vartheta}{\partial n} &\equiv 0. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Этот последний случай особенно важен; поэтому мы выскажем полученный результат еще раз специально для разности: разность ϑ двух решений ϑ_1 и ϑ_2 дифференциального уравнения (31) при неоднородном пограничном условии не является более решением этой задачи, но представляет решение дифференциального уравнения (31) с соответствующим однородным пограничным условием.

Этому положению можно дать следующий оборот: так как принято, что $\vartheta_1 - \vartheta_2 = \vartheta$, то мы можем написать:

$$\vartheta_1 = \vartheta + \vartheta_2, \quad (45)$$

т. е. если прибавить к интегралу ϑ_2 дифференциального уравнения (31) с неоднородным пограничным условием такое ϑ , которое соответствует однородному пограничному условию, то сумма ϑ_1 снова образует интеграл дифференциального уравнения с неоднородным пограничным условием. Таким образом, если найден частный интеграл для предписанного неоднородного пограничного условия, то требуется лишь добавить общий интеграл с однородным пограничным условием, чтобы найти общий интеграл дифференциального уравнения при заданном неоднородном пограничном условии. Этим мы воспользуемся при доказательстве, что задача теплопроводности при данном начальном состоянии и заданных пограничных условиях определяется дифференциальным уравнением однозначно, т. е. что не может быть никаких двух отличающихся друг от друга решений ϑ_1 и ϑ_2 .

Для доказательства предположим, наоборот, что найдены два различных решения ϑ_1 и ϑ_2 ; в таком случае они подчиняются по предположению дифференциальному уравнению (31) и добавочным условиям. Пусть пограничное условие выражается уравнением (40), так что тождественны должны быть также равенства:

$$\left. \begin{aligned} l \frac{\partial \vartheta_1}{\partial n} &\equiv f(x, y, z, t), \\ l \frac{\partial \vartheta_2}{\partial n} &\equiv f(x, y, z, t). \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Далее, пусть во время $t=0$ температура ϑ является заданной функцией $F(x, y, z)$. Тогда оказывается тождественно, при $t=0$:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_1 &\equiv F(x, y, z) \\ \vartheta_2 &\equiv F(x, y, z), \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

и следовательно, при вычитании одного из другого обоих уравнений (46) или (47), если разность $\vartheta_1 - \vartheta_2$ опять обозначить через ϑ , окажется:

$$l \frac{\partial \vartheta}{\partial n} \equiv 0, \quad (48)$$

и при $t=0$:

$$\vartheta \equiv 0. \quad (49)$$

Таким образом разность ϑ обоих допущенных решений дифференциального уравнения (31) подчиняется однородному пограничному условию (48) и дальнейшему условию (49), утверждающему, что во время $t=0$ температура вообще стремится к нулю. Если эта задача решается однозначно, то разность ϑ должна быть тождественно равна нулю, что мы и хотим сейчас доказать.

С этой целью мы воспользуемся теоремой Грина, которая для двух функций φ и ψ имеет следующий вид:

$$\int \varphi \Delta \psi d\tau + \int \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right] d\tau = - \int \varphi \frac{\partial \psi}{\partial n} dS. \quad (50)$$

Интегралы слева распространяются на объем τ , который ограничивается поверхностью S ; внутренняя нормаль считается положительной. Мы выбираем объем, к поверхности S которого относятся условия (48), и определяем соответственно φ и ψ . Именно принимаем:

$$\varphi = \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad \psi = k^2 \theta,$$

так что $\Delta \psi$ согласно уравнению (31) становится равно $\frac{\partial \theta}{\partial t}$. В таком случае получим из уравнения (50):

$$\int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 d\tau + k^2 \int \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial t \partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial t \partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial t \partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right] d\tau = - k^2 \int \frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{\partial \theta}{\partial n} dS.$$

Но так как, согласно предположению, на поверхности S вследствие условия (48) $\frac{\partial \theta}{\partial n} = 0$, то правая сторона исчезает и остается:

$$\int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 d\tau + k^2 \int \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial t \partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial t \partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial t \partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right] d\tau = 0.$$

Это уравнение можно преобразовать, если воспользоваться тем, что

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t \partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2, \text{ и т. д.}$$

Тогда из последнего уравнения следует:

$$\int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 d\tau + \frac{k^2}{2} \int \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] d\tau = 0.$$

Наконец, изменяя еще во втором интеграле последовательность интегрирования по τ и дифференцирования по t , можно написать последнюю формулу в таком виде:

$$\frac{2}{k^2} \int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 d\tau + \frac{\partial}{\partial t} \int \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] d\tau = 0.$$

Так как один член имеет вид частной производной по времени, то можно произвести интегрирование по t от 0 до t , что дает:

$$\frac{2}{k^2} \int_0^t dt \int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 d\tau + \frac{\int \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] d\tau \Big|_{t=0}^{t=t}}{t=0} = 0.$$

Здесь во втором члене отпадает нижний предел, так как по условиям (49) во всех областях тела во время $t=0$ температура $\vartheta=0$, а также $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0$, и остается:

$$\frac{2}{k^2} \int_0^t dt \int \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)^2 d\tau + \int \left[\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right] d\tau = 0. \quad (51)$$

В левой стороне находится сумма сплошь из положительных членов. Так как она должна быть равна нулю, то эти члены должны в отдельности быть нулями и потому производные $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial y}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ должны все быть тождественно равными нулю во всех областях объема τ и при любом времени, иначе говоря, ϑ может быть только абсолютной константой. Но эта константа сама должна быть равной нулю, так как согласно условию (49) при $t=0$ должна быть всюду температура $\vartheta=0$. Таким образом ϑ_1 и ϑ_2 равны всюду и всегда, и следовательно, при заданных условиях имеется только одно решение.

Легко видеть, что это же доказательство можно провести также и для других пограничных условий. Таким образом в виде общего заключения получаем: при данном начальном состоянии и предписанных пограничных условиях температура вполне определяется дифференциальным уравнением теплопроводности.

Следовательно, если мы каким-нибудь способом нашли решение, удовлетворяющее всем условиям, то этим самым мы утверждаем, что оно является единственным.

8. Стационарное состояние; двухмерная задача.

Займемся прежде всего стационарным состоянием, при котором все величины независимы от времени. Поэтому все производные по t исчезают, и дифференциальное уравнение (31) движения тепла приводится к знакомому уже нам уравнению Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \equiv \Delta \vartheta \equiv 0. \quad (52)$$

Это уравнение соответствует дифференциальному уравнению потенциала силы тяготения и потенциала скоростей свободных от трения несжимаемых жидкостей. Мы здесь ограничимся только рядом частных решений его.

Прежде всего все линейные функции координат, а при некоторых условиях также и квадратичные функции их представляют решения уравнения Лапласа, но мы не будем задерживаться на этих мало интересных случаях, а займемся важной функцией $\frac{1}{r}$ или $\frac{q}{4\pi l r}$, где $\frac{q}{4\pi}$ означает кон-

станту a и l — теплопроводность, так что $\frac{q}{4\pi l}$ также является константой¹.

1. Величина

$$\vartheta = \frac{q}{4\pi l r} \quad (53)$$

представляет решение уравнения (52); в этом можно убедиться простым дифференцированием выражения $\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$. Мы можем теперь построить поверхности $\vartheta = \text{const}$, так называемые *изотермические поверхности*, которые вполне соответствуют ранее рассмотренным *эквипотенциальным поверхностям*; в нашем случае они представляют концентрические шары с $r = \text{const}$ относительно начальной точки. Возьмем следующее дифференциальное уравнение:

$$dx : dy : dz = \frac{\partial \vartheta}{\partial x} : \frac{\partial \vartheta}{\partial y} : \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \quad (54)$$

Это дифференциальное уравнение кривых, направление которых в каждой точке совпадает с направлением нормалей к изотермической поверхности, проходящей через соответствующую точку; следовательно, эти кривые пересекают изотермическую поверхность ортогонально. Мы называем их *линиями тока*, так как вследствие пропорциональности между $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$... и j_x ... , они в каждой точке дают направление теплового потока.

Таким образом это решение (53), очевидно, соответствует случаю, когда в точке $(0, 0, 0)$ находится точечный источник теплоты, положительный или отрицательный, посылающий радиально по всем направлениям тепловой поток $\mathbf{j} = -l \frac{\partial \vartheta}{\partial r}$. Линии тока, очевидно, представляют радиусы. Чтобы вычислить мощность источника, найдем интеграл $\int -j_n dS$ для замкнутой поверхности, окружающей начальную точку и имеющей внутреннюю нормаль n ; мы выбираем здесь, конечно, сферическую поверхность, так что выделяемое в 1 сек. количество теплоты равно

$$-\int j_n dS = +\frac{1}{4\pi} \int \frac{lq}{r^2} r^2 d\omega,$$

где $d\omega$ — бесконечно малый пространственный угол, под которым dS виден из центра сферы. Таким образом количество теплоты, выходящее из сферы в 1 сек., равно q ; оно равно теплоте, производимой источником в 1 сек. Таким образом q является мерой мощности источника и, конечно, может быть положительным и отрицательным; в первом случае мы имеем в начальной точке *источник*, в последнем — *сток* или, лучше *отрицательный источник*. Исходная точка, конечно, должна быть исключена из рассмотрения, потому что в ней температура была бы бес-

¹ Что здесь для удобства введен множитель $\frac{q}{4\pi l}$, очевидно, отнюдь не является существенным.

конечно велика, что невозможно; в остальном же объеме справедливо решение (53).

2. Более общее решение можно составить, суммируя несколько решений вида (53):

$$\vartheta = \frac{1}{4\pi l} \sum_a \frac{q_a}{r_a}, \quad (55)$$

где $r_a = \sqrt{(x-x_a)^2 + (y-y_a)^2 + (z-z_a)^2}$; в точках (x_a, y_a, z_a) находятся источники теплоты мощностью q_a ; решение (55) приложимо ко всему объему за исключением точки (x_a, y_a, z_a) , в которой температура опять должна была бы быть бесконечной.

3. Особенно важный случай представляют двумерные задачи, при которых ϑ зависит, следовательно, только от двух координат, например, от x и y , но не от z . Эти случаи почти реальны для теплового потока в очень тонких плоских пластинках. Здесь ϑ подчиняется уравнению:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} = 0. \quad (56)$$

Обозначая через $z = x + iy$ ¹ комплексную переменную и через $w = f(z)$ любую функцию таковой, мы можем разложить f на ее действительную и мнимую части: $f(z) = \varphi(x, y) + i\psi(x, y)$.

Согласно дифференциальным уравнениям Коши (Cauchy), обе части функции удовлетворяют вышеприведенному дифференциальному уравнению (56) и, кроме того, следующему уравнению:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0. \quad (57)$$

Это, очевидно, выражает, что кривые $\varphi = \text{const}$ и $\psi = \text{const}$ пересекаются ортогонально. Таким образом получаем вывод: как действительная, так и мнимая части любой функции комплексной переменной являются решениями двумерного уравнения (56) для стационарного состояния теплопроводности; они представляют, следовательно, возможные стационарные состояния. Если рассматривать кривые $\varphi = \text{const}$ как изотермы, то кривые $\psi = \text{const}$ вследствие условия ортогональности (57) представляют линии тока, и наоборот.

Рассмотрим здесь несколько частных случаев.

4. Простейшим случаем является тот, когда мы принимаем

$$w = z; \quad (58)$$

в таком случае получается:

$$\varphi = x, \quad \psi = y; \quad (59)$$

следовательно, кривые $\varphi = \text{const}$ и $\psi = \text{const}$ здесь тождественны с кривыми

$$x = \text{const}, \quad y = \text{const},$$

¹ Здесь, конечно, нечего опасаться смешивания z с третьей пространственной координатой.

параллельными осям координат; на рис. 4 пунктирные линии изображают изотермы, сплошные — линии тока. На рис. 4а приняты за изотермы кривые $\varphi = \text{const}$, на рис. 4б — кривые $\psi = \text{const}$.

Это состояние можно представить себе физически, поместив источник и сток одинаковой мощности в бесконечность в положительном или

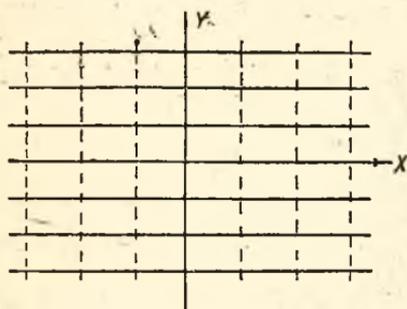


Рис. 4а.

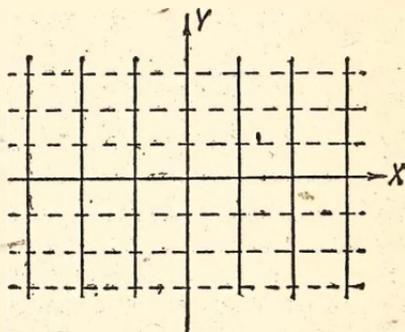


Рис. 4б.

отрицательном направлении оси x -ов (рис. 4а) или оси y -ов (в случае рис. 4б). Практически достаточно поместить источник на большом расстоянии от начальной точки.

5. Рассмотрим следующий случай:

$$w = \varphi + i\psi = z^2 = (x + iy)^2 = x^2 - y^2 + 2xyi. \quad (60)$$

Это дает

$$\varphi = x^2 - y^2; \quad \psi = 2xy;$$

следовательно, рассматриваемые кривые будут:

$$\begin{array}{l} \text{a) } x^2 - y^2 = \text{const,} \\ \text{b) } xy = \text{const.} \end{array} \quad (61)$$

Обе представляют собой равноугонные гиперболы; асимптотами кривой

$$x^2 - y^2 = \text{const}$$

являются две пересекающиеся в начальной точке прямые, наклоненные под углом 45° к осям x -ов и y -ов. Напротив, кривая $xy = \text{const}$ имеет асимптотами самые оси координат. Оба возможных случая представлены на рис. 5а и 5б; пунктирные линии означают, как и раньше, изотермы, сплошные — линии тока.

Видно, что на рис. 5а оси координат, изображенные сплошными линиями, сами принадлежат к линиям тока; следовательно, через них не проходит никакого теплового потока. Поэтому процесс в каждом квадранте независим от остальных и потому жирные части осей x -ов и y -ов на рис. 5а, ограничивающие первый квадрант, можно рассматривать как границы теплопроводящего вещества.

Уравнение (60) представляет также случай потока в прямоугольном колесе, который может произойти от источника, находящегося на бес-

конечном расстоянии на оси y -ов (или x -ов) и равного ему стока, расположенного на оси x -ов (или y -ов). Таков же случай, представленный на рис. 5б, только проводящая часть там повернута на 45° .

6. Если, далее, примем:

$$w = \varphi + i\psi = Az + \frac{B}{z} = A(x + iy) + \frac{B}{x + iy}, \quad (62)$$

то, отделяя действительную часть от мнимой, получим:

$$\varphi = Ax + \frac{Bx}{x^2 + y^2},$$

$$\psi = Ay - \frac{By}{x^2 + y^2}.$$

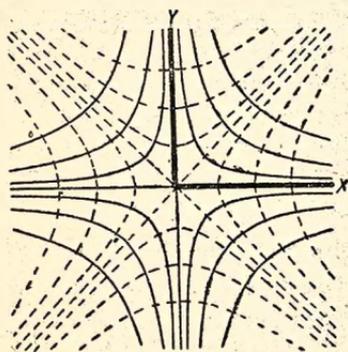


Рис. 5а.

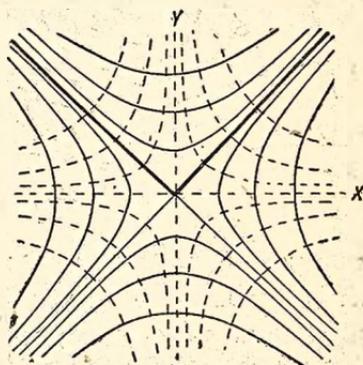


Рис. 5б.

Следовательно, для изотерм и линий тока получается:

$$Ax + \frac{Bx}{x^2 + y^2} = \text{const}, \quad (63a)$$

$$Ay - \frac{By}{x^2 + y^2} = \text{const}. \quad (63b)$$

Здесь мы будем рассматривать (63а) как изотермы, а (63б) как линии тока. Если построить линии тока (сплошные), то получится картина рис. 6. В частности оказывается, что ось x -ов и окружность, описанная из начальной точки радиусом $\sqrt{\frac{B}{A}}$, представляют линии тока. Начальную точку надо исключить, так как там согласно (63) ψ была бы бесконечной; следовательно, мы можем представить себе всю окружность с радиусом $\sqrt{\frac{B}{A}}$, вырезанной из теплопроводящей пластинки. Таким образом мы получаем поток на плоской пластинке, который создается источником, находящимся в положительной бесконечности по оси x -ов, и равным ему стоком, находящимся в отрицательной бесконечности по той же оси;

при этом из пластины вырезан круг (поток вокруг кругообразного препятствия). Изотермы изображены на рис. 6 пунктирными линиями.

7. Последним примером может служить:

$$z = -w + e^{-w}, \quad (64)$$

в котором z принимается, наоборот, за функцию комплексной переменной $w = \varphi + i\psi$, что, конечно, также допустимо. Отделяя действительную часть от мнимой, находим:

$$\left. \begin{aligned} x &= -\varphi + e^{-\varphi} \cos \psi, \\ y &= -\psi - e^{-\varphi} \sin \psi. \end{aligned} \right\} (65)$$

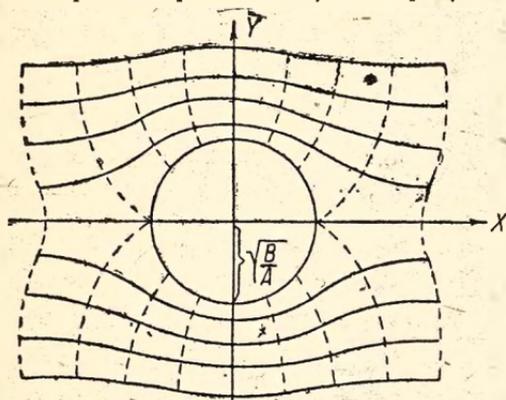


Рис. 6.

Здесь мы рассматриваем $\psi = \text{const}$ как линии тока, а $\varphi = \text{const}$ как изотермы. Так как аналитическая форма очень сложна, мы придаем константе в уравнении $\psi = \text{const}$ последовательно различные значения,

а именно $0, \pm \frac{\pi}{2}, \pm \pi$. Для каждого из этих значений мы меняем φ от $-\infty$ до $+\infty$, и таким образом φ пробегает по всем точкам линии тока. Пяти вышеупомянутых линий тока достаточно для получения более или менее точной картины всего потока. Если начертить линии тока, то получается следующая картина (рис. 7).

Линии тока $\psi = \pm \pi$ соответствуют параллелям к оси абсцисс на расстоянии $\mp \pi$, а именно так, что линия начинается в отрицательной бесконечности, проходит до точки B (или C), затем возвращается по тому же пути. Через эту часть,

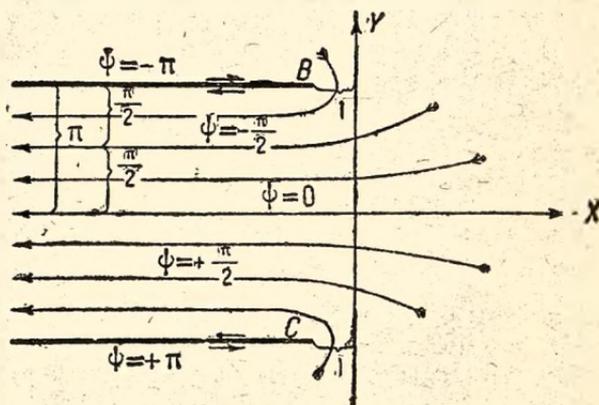


Рис. 7.

изображенную на рис. 7 жирной чертой, не проходит, следовательно, никакой теплоты, и потому можно представить себе бесконечно большую проводящую пластинку, разрезанную вдоль линии тока $\psi = \pm \pi$ до точки B (или C). Теплота стекает в канал, образуемый обеими этими линиями тока. Приблизительно можно воспроизвести такой поток (рис. 8), если сделать в очень большой прямоугольной

пластинке $CDEF$ прорези на местах aa' и $\beta\beta'$ и поместить на местах Ca и $E\beta$ два равных положительных источника теплоты, а на месте $a\beta$ отрицательный источник такой же силы. Предполагается, конечно, что в поперечном направлении к прорезям aa' и $\beta\beta'$ не происходит никакого переноса теплоты; например, что в прорези вставлен плохой проводник тепла.

После этих примеров стационарного состояния перейдем к нахождению частных интегралов общего уравнения (31), из которых затем можно составить общий интеграл.

9. Частные интегралы уравнения теплопроводности.

Рассмотрим прежде всего частный случай, когда температура зависит кроме времени только от *одной* пространственной координаты, например x ; в таком случае дифференциальное уравнение (31) гласит:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}. \quad (66)$$

Этот случай приблизительно осуществляется, когда теплопроводящее тело имеет вид цилиндра, очень тонкого по сравнению со своей длиной, боковая поверхность которого надлежащими приспособлениями защищена от потери тепла через проводимость или излучение. Позже к этому случаю линейной теплопроводности мы вернемся еще не раз.

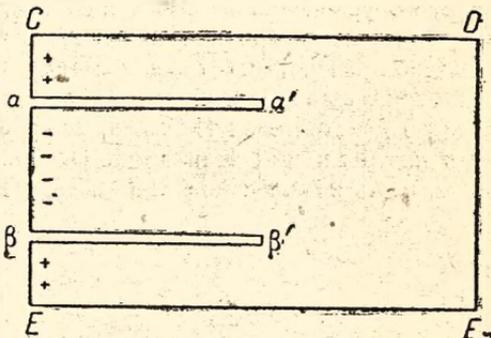


Рис. 8.

Посмотрим теперь, можно ли получить решение в такой форме, чтобы оно представляло произведение двух функций, одна из которых зависит только от x , другая только от t . Этим же приемом с успехом пользуются, например, при задаче линейного колебания. Итак, пробуем положить

$$\theta = X(x) T(t), \quad (67)$$

образуем первую производную по t , вторую по x и подставляем обе в уравнение (66). Таким образом получим:

$$\frac{1}{k^2} \frac{dT(t)}{dt} X(x) = T(t) \frac{d^2X(x)}{dx^2},$$

или, написав то же иначе:

$$\frac{1}{k^2} \frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{d^2X(x)}{X(x)}. \quad (68)$$

Здесь в левой стороне находится функция лишь одного t , а справа функция одного только x . Для того чтобы равенство могло существовать, оба выражения должны быть равны одной и той же постоянной, которую мы пока обозначим через a . В таком случае уравнение (68) распадается на следующие два уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \lg T(t)}{dt} &= ak^2, \\ \frac{d^2 X(x)}{dx^2} &= aX(x). \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

Если эти два уравнения могут быть удовлетворены, то предположение (67), сделанное нами в виде опыта, пригодно.

Из первого уравнения имеем:

$$T(t) = e^{akt^2}. \quad (70)$$

Из этого уравнения можно заключить, что a не может быть положительной, так как в противном случае с увеличением времени температура, согласно равенству (67), возрастала бы беспредельно; a должна быть или отрицательной, если это действительная величина; или иметь отрицательную действительную часть, если она комплексна; или же, наконец, быть чисто мнимой величиной. Ограничимся пока действительными значениями a ; комплексное мы введем позже. Таким образом полагаем:

$$a = -\alpha^2, \quad (71)$$

следовательно, согласно равенству (70) имеем:

$$T(t) = e^{-\alpha^2 k^2 t}. \quad (72)$$

Второе уравнение (69) в таком случае принимает вид:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \alpha^2 X(x) = 0, \quad (73)$$

частными решениями которого, как известно, являются функции:

$$\left. \begin{aligned} X_1(x) &= \cos \alpha x, \\ X_2(x) &= \sin \alpha x. \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Таким образом предположение (67) оправдывается. Подставляя значения (72) и (74) в уравнение (67), имеем два частных решения нашего уравнения (66):

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_1 &= e^{-\alpha^2 k^2 t} \cos \alpha x, \\ \vartheta_2 &= e^{-\alpha^2 k^2 t} \sin \alpha x. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Значения α сначала, очевидно, еще совершенно произвольны; они определяются только пограничными условиями, об этом будет сказано под-

робно позднее. Разумеется, оба интеграла (75) можно умножать на любые постоянные величины и складывать с ними; полученная таким образом сумма является также интегралом дифференциального уравнения (66). В частности можно второе уравнение (75) умножить на $i = \sqrt{-1}$; складывая его или вычитая из первого уравнения (75), получим два новых решения в виде таких экспоненциальных функций:

$$\vartheta_3 = \vartheta_1 \pm i\vartheta_2 = e^{-a^2 k^2 t} \cdot e^{\pm a i x} = e^{-a^2 k^2 t \pm a i x} \quad (76)$$

Что это возможно, мы могли бы непосредственно заключить на основании прежних наших результатов из того обстоятельства, что дифференциальное уравнение (66) линейно, однородно и имеет постоянные коэффициенты. Можно было бы, следовательно, непосредственно положить:

$$\vartheta = e^{\gamma t + \delta x}, \quad (77)$$

где γ и δ — константы, подлежащие определению. Вводя это уравнение в уравнение (66), получим условие:

$$\gamma = k^2 \delta^2,$$

и если мы положим γ , которая должна быть отрицательной, равной $-k^2 a^2$, то найдем для δ равенство:

$$\delta = \pm a i; \quad (78)$$

следовательно, по условию (77) имеем:

$$\vartheta = e^{-a^2 k^2 t \pm a i x},$$

т. е. решение (76).

Эту форму решения легко обобщить для двух и трех измерений, потому что если мы предположим решение общего уравнения (31) в форме произведения 4 множителей:

$$\vartheta = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \cdot T(t), \quad (79)$$

то из дифференциального уравнения (31) следует:

$$\frac{1}{k^2} \frac{dT(t)}{dt} XYZ = \frac{d^2 X}{dx^2} YZT + X \frac{d^2 Y}{dy^2} ZT + XY \frac{d^2 Z}{dz^2} T,$$

а это можно, разделив на $XYZT$, привести к виду:

$$\frac{1}{k^2} \frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{d^2 X}{dx^2} \frac{1}{X} + \frac{d^2 Y}{dy^2} \frac{1}{Y} + \frac{d^2 Z}{dz^2} \frac{1}{Z}.$$

На том же основании, как и раньше, обе стороны должны быть равны постоянной величине; обозначая ее опять через $-a^2$, причем мы здесь

также пока ограничиваемся действительными ее значениями, получим следующее:

$$T(t) = e^{-a^2 t}. \quad (80)$$

Правая сторона в таком случае примет вид:

$$\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{Y''(y)}{Y(y)} + \frac{Z''(z)}{Z(z)} = -a^2,$$

а это уравнение можно удовлетворить, приняв

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 X}{dx^2} &= -\beta^2 X, \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} &= -\gamma^2 Y, \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} &= -\delta^2 Z, \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

где β , γ , δ — константы, подчиняющиеся условию:

$$\beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 = a^2. \quad (82)$$

Из уравнения (81) следуют частные интегралы:

$$X(x) = \frac{\cos}{\sin} \{ \beta x \}; \quad Y(y) = \frac{\cos}{\sin} \{ \gamma y \}; \quad Z(z) = \frac{\cos}{\sin} \{ \delta z \}, \quad (83)$$

следовательно, вместе с условиями (80) и (79) получим следующие частные решения дифференциального уравнения (31):

$$\vartheta = e^{-k^2(\beta^2 + \gamma^2 + \delta^2)t} \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\} (\beta x) \cdot \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\} (\gamma y) \cdot \left\{ \frac{\cos}{\sin} \right\} (\delta z), \quad (84)$$

которые можно комбинировать различным образом. Здесь, очевидно, также решению можно придать форму экспоненциальной функции.

Относительно вышеприведенных решений надо сделать еще одно важное замечание. Образует из обоих решений (75) путем умножения их на константы и сложения этих величин решение более общего вида, соответствующее определенному значению a ; если соединить бесконечно много таких решений, каждое из которых соответствует иным значениям a , то получится *тригонометрический ряд с бесконечно большим числом неопределенных постоянных*, если при этом принять $t = 0$. Этот ряд того же вида, какие встречаются при колебаниях струны и т. д. Так как этот тригонометрический ряд должен удовлетворять произвольно заданному начальному состоянию, то здесь перед нами опять стоит задача разложения данной функции в ряд по синусам и косинусам. То же относится, конечно, к тому случаю, когда мы отказываемся от требования ограничиться одним измерением и образуем таким же способом сумму решений (84) для трехмерной задачи.

Из указанных здесь интегралов можно образовать решения более общего вида также и другим способом. Обратимся, например, опять к решению (75) для одномерного случая. Если решением является

$$\vartheta = e^{-a^2 k^2 t} \cos ax,$$

где a еще неопределенная постоянная, то выражение

$$\vartheta = e^{-a^2 k^2 t} \cos ax f(a) da.$$

также представляет решение, если $f(a)$ означает произвольную функцию этого параметра a , ибо при дифференцировании по t и x в дифференциальном уравнении $f(a) da$ является постоянной величиной. Следовательно, конечная или бесконечная сумма, или интеграл вышеприведенного выражения также представляет решение дифференциального уравнения (66), конечно, при условии, что этот интеграл имеет смысл. Разумеется, указанное условие должно быть проверено в каждом отдельном случае. Этим более общим решением мы воспользуемся лишь позже. Итак, имеем:

$$\vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 k^2 t} \cos ax f(a) da, \quad (85a)$$

а также

$$\vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 k^2 t} \sin ax f(a) da. \quad (85b)$$

Перейдем теперь к частному решению совершенно иного вида. Чтобы получить его без долгих вычислений, заметим прежде всего, что если найдено решение $\vartheta(x, t)$ дифференциального уравнения (66), то $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ также представляет решение, ибо дифференцируя уравнение (66) по x , получим:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) = k^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right), \quad (86)$$

откуда и следует наше утверждение.

Теперь спросим, существуют ли такие решения уравнения (66), которые зависят от x и от t только в таком виде, чтобы эти координаты входили лишь в комбинации $\frac{x}{\sqrt{t}}$. На эту форму наводит уже вид дифференциального уравнения, поскольку туда входит первая производная по t , а вторая по x ; затем она может быть обоснована с точки зрения размерности.

Обозначив:

$$\frac{x}{\sqrt{t}} = \xi, \quad (87)$$

спросим, при каких условиях функция $\vartheta(\xi)$ может быть решением дифференциального уравнения (66). Выполняя требуемое дифференцирование и обозначая штрихами производные по аргументу ξ , находим:

$$\frac{\partial \vartheta(\xi)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \vartheta'(\xi) \frac{x}{t}, \quad \frac{\partial \vartheta(\xi)}{\partial x} = \vartheta'(\xi) \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad \frac{\partial^2 \vartheta(\xi)}{\partial x^2} = \vartheta''(\xi) \frac{1}{t}.$$



Вставляя их в уравнение (66), находим условие того, чтобы $\vartheta(\xi)$ было решением уравнения (66):

$$-\frac{1}{2} \frac{\vartheta'(\xi)x}{t^{3/2}} = k^2 \vartheta''(\xi) \frac{1}{t},$$

или

$$-\frac{1}{2} \vartheta'(\xi) \xi = k^2 \vartheta''(\xi),$$

что можно написать:

$$\frac{\vartheta''(\xi)}{\vartheta'(\xi)} = -\frac{1}{2k^2} \xi. \quad (88)$$

Мы видели, что если $\vartheta(x, t)$ представляет решение, то $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ также является таковым; поэтому мы вычислим только производную $\vartheta'(\xi)$ из уравнения (88) и отсюда образуем $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$. Из уравнения (88) непосредственно следует:

$$d \lg \vartheta'(\xi) = -\frac{1}{2k^2} \xi d\xi,$$

следовательно,

$$\vartheta'(\xi) = A e^{-\frac{\xi^2}{4k^2}}, \quad (89)$$

где A — постоянная интегриации. Если заметить, что $\frac{\partial \vartheta(\xi)}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \vartheta'(\xi)$, то для $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ получится искомое значение:

$$\frac{\partial \vartheta(x, t)}{\partial x} = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4k^2 t}}. \quad (90)$$

Что это действительно есть решение нашего уравнения (66), легко проверить дифференцированием. Далее мы будем обозначать это решение также через ϑ . Оно представляет возможное распределение температур, которое мы сейчас подробно исследуем. Спросим, какими свойствами обладает решение

$$\vartheta = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4k^2 t}} \quad (90a)$$

т. е. какое оно представляет распределение температуры во время t и каково начальное распределение температуры во время $t=0$?

Если примем сначала $t=0$, то надо различать два случая, а именно: $x \neq 0$ и $x=0$. Если сперва не рассматривать начальной точки координат, то хотя $\frac{A}{\sqrt{t}}$ при убывании времени и вырастает беспредельно, но одно-

временно $e^{-\frac{x^2}{4k^2 t}}$ еще гораздо быстрее приближается к нулю; таким образом все выражение при $t=0$ и $x \neq 0$ также само равно нулю. Впрочем, в начале координат экспоненциальная функция остается конечной, следовательно, температура в начальной точке будет при $t=0$ бесконечно большой. Таким образом мы имеем состояние, которое можно воспро-

известии следующим образом: пусть сначала температура всего стержня равна нулю; во время $t = 0$ в точке $x = 0$ образуется количество теплоты, нагревающее эту точку (на одно мгновение, т. е. на $t = 0$) до бесконечно высокой температуры. В соответствии с этим, для $t > 0$ уравнение (90а) представляет затухание распределения начальной температуры, приближенно показанного на рис. 9.

Исследуем это несколько подробнее и предположим теперь $t > 0$. Допустим, во-первых, $x \neq 0$, например $x = x_0$, и положим, что t возрастает от нуля. Это дает согласно уравнению (90а) выражение:

$$\vartheta_{x_0,t} = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x_0^2}{4k^2t}}. \quad (91)$$

Для $t = 0$, как выше установлено, $\vartheta_{x_0,t} = 0$. Множитель $\frac{A}{\sqrt{t}}$ умень-

шается с возрастанием t , но, с другой стороны, $e^{-\frac{x_0^2}{4k^2t}}$ увеличивается еще сильнее, так как показатель становится меньше. Таким образом во всех областях, где $x \neq 0$, температура, безусловно, сначала повышается при возрастании времени t . При дальнейшем росте t экспоненциальная функция приближается, однако, к единице, в то время как $\frac{A}{\sqrt{t}}$ неограниченно стремится к нулю. Следова-

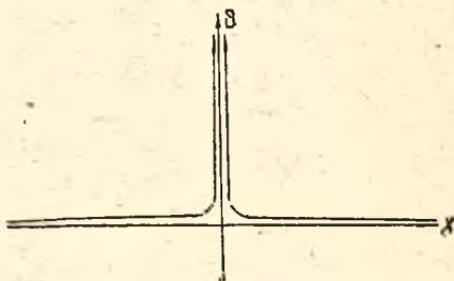


Рис. 9.

тельно, процесс таков, что прежде всего во всех областях, где $x \neq 0$, температура повышается, проходит через максимум и затем постепенно падает до своего начального значения, т. е. до нуля. Мы можем спросить, в какое время \bar{t} будет достигнут максимум температуры в точке x_0 и чему будет равна его величина. Мы находим максимум, дифференцируя уравнение (91) по t и приравнявая производную нулю. Это дает условие:

$$\frac{d\vartheta_{x_0,t}}{dt} = 0 = \frac{Ae^{-\frac{x_0^2}{4k^2t}}}{t^{3/2}} \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{x_0^2}{4k^2t} \right\};$$

следовательно, значение \bar{t} получается:

$$\bar{t} = \frac{x_0^2}{2k^2}, \quad (92)$$

а при подстановке его в уравнение (91) — максимальное значение температуры в месте x_0 :

$$\vartheta_{x_0, \max} = \vartheta_{x_0, \bar{t}} = \frac{kA}{x_0} \sqrt{\frac{2}{\bar{t}}}. \quad (93)$$

Как же обстоит дело в точке, для которой $x = 0$? Там при $t = 0$ температура бесконечно высокая, при возрастании t величина $\frac{A}{\sqrt{t}}$ уменьшается, а $e^{-\frac{x^2}{4k^2t}}$ остается постоянно равным 1, так как $x = 0$. Следовательно, в начальной точке температура постоянно убывает по закону:

$$\vartheta_{0,t} = \frac{A}{\sqrt{t}}, \quad (94)$$

и наконец, также достигает нуля. Вместе с тем легко видеть, сравнивая решения (94) и (91), что в одинаковое время значение $\vartheta_{0,t}$ в начальной точке всегда больше, чем во всех прочих областях стержня. Таким образом самая высокая температура бывает постоянно в начальной точке. Картина распределения температуры в последующие времена $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ примерно такова (рис. 10). Весь процесс легко объяснить, так как теплота непрерывно стекает от середины стержня в обе стороны.

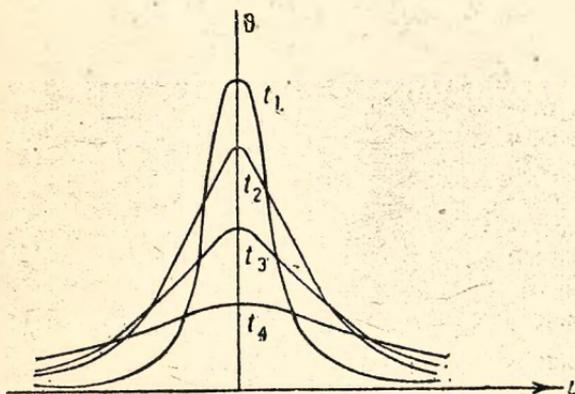


Рис. 10.

Решение (90а) можно характеризовать как действие в начальной точке *мгновенного точечного источника*. Количество теплоты, возникшее в начальной точке в нулевое время, легко вычислить; оно, очевидно, представляет физическое значение постоянной интегрирования A . Если мы обозначим через ε плотность, через c — удельную теплоемкость и через f — поперечное сечение нашего стержня, то количество теплоты, необходимое для нагревания его от 0° до ϑ° , очевидно, равно

$$Q = \varepsilon c f \int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta dx. \quad (95)$$

Для ϑ надо принять здесь температуру, которую стержень имел во время $t = 0$ и которая получается также из уравнения (90а), если мы положим t равным нулю. Однако введем в уравнение (95) сначала общее значение ϑ (для $t > 0$) из уравнения (90а); так как результат интегрирования дает постоянную величину, то все остается справедливым также и при переходе к $t = 0$.

Появившийся теперь интеграл мы можем упростить, обозначив множитель $\frac{1}{4k^2t}$ через μ^2 . В таком случае будет $\frac{1}{\sqrt{t}} = 2k\mu$, а интеграл (95)

после введения равенства (90а) примет вид:

$$Q = 2\varepsilon c f A k \mu \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2 x^2} dx. \quad (95a)$$

Стоящий справа интеграл легко вычислить; обозначим его пока для краткости через J :

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2 x^2} dx = \frac{1}{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2 x^2} d(\mu x) = \frac{1}{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi.$$

Значение интеграла J , очевидно, нисколько не меняется от того, что мы здесь вместо μx ввели сокращение ξ . Поэтому справедливо также равенство:

$$J = \frac{1}{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta,$$

где теперь переменная интеграции обозначена через η . Сейчас целесообразнее всего вычислить J^2 ; находим его:

$$J^2 = \frac{1}{\mu^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta = \frac{1}{\mu^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi^2 + \eta^2)} d\xi d\eta;$$

и в этом виде J^2 можно понимать как интеграл, распространяющийся на всю плоскость $\xi\eta$. Вводя на плоскости полярные координаты (r, φ) , имеем равенства:

$$\xi^2 + \eta^2 = r^2; \quad d\xi d\eta = r dr d\varphi,$$

и J^2 примет вид

$$J^2 = \frac{1}{\mu^2} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r dr d\varphi;$$

пределы интеграла определены так, чтобы область интеграции опять охватывала всю плоскость $\xi\eta$. Интегрирование по φ дает 2π , поэтому будем иметь:

$$J^2 = \frac{2\pi}{\mu^2} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = \frac{\pi}{\mu^2} \int_0^{\infty} e^{-r^2} d(r^2) = \frac{\pi}{\mu^2};$$

отсюда имеем:

$$J = \frac{\sqrt{\pi}}{\mu} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2 x^2} dx.$$

Теперь уравнение (95а) примет вид:

$$Q = 2\varepsilon c f A k \sqrt{\pi},$$

а константа A будет равна

$$A = \frac{Q}{2\varepsilon c f k \sqrt{\pi}}, \quad (96)$$

т. е. она пропорциональна количеству теплоты Q , возбуждаемому в начальной точке. Подставляя это значение A в (90а), получим окончательно

ную форму нашего решения в виде:

$$\vartheta = \frac{Q}{2\epsilon c f \sqrt{\pi k^2 t}} e^{-\frac{x^2}{4k^2 t}}. \quad (97)$$

Отсюда можем узнать действие *мгновенного единичного источника*, полагая $Q = 1$; это решение называют также «главным решением» вследствие его важности, которая выявится позднее.

Важно выяснить, что следующее видоизменение этого решения также дает интеграл. Заменяем x через $x - x_0$, т. е. переносим начало координат, или, говоря иначе, возбуждаем количество теплоты Q уже не в точке $x = 0$, но в точке $x = x_0$. В таком случае решение (97) примет следующий вид:

$$\vartheta = \frac{Q}{2\epsilon c f \sqrt{\pi k^2 t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4k^2 t}}. \quad (98)$$

Если, наконец, допустить, что приток тепла происходит не во время $t = 0$, но во время $t = t'$, равенство (98) переходит, как непосредственно видно, в такую форму:

$$\vartheta = \frac{Q}{2\epsilon c f \sqrt{\pi k^2 (t-t')}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4k^2 (t-t')}}. \quad (99)$$

Это решение легко обобщить для двух и трех измерений. Вводим, как выше, в виде опыта, в трехмерном случае:

$$\vartheta = X(x, t) Y(y, t) Z(z, t), \quad (100)$$

т. е. отыскиваем решение как произведение функций, зависящих соответственно только от x и t , от y и t , от z и t . В применении к дифференциальному уравнению (31) это предположение дает:

$$k^2 \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} YZ + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} Z + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial X}{\partial t} YZ + \frac{\partial Y}{\partial t} XZ + \frac{\partial Z}{\partial t} XY,$$

или

$$YZ \left\{ k^2 \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - \frac{\partial X}{\partial t} \right\} + ZX \left\{ k^2 \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} - \frac{\partial Y}{\partial t} \right\} + XY \left\{ k^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} - \frac{\partial Z}{\partial t} \right\} = 0.$$

Это уравнение можно удовлетворить, приняв:

$$\left. \begin{aligned} k^2 \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} &= \frac{\partial X}{\partial t}, \\ k^2 \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} &= \frac{\partial Y}{\partial t}, \\ k^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} &= \frac{\partial Z}{\partial t}; \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

каждое из этих равенств представляет дифференциальное уравнение (66) линейного распространения теплоты, параллельно оси x -ов, затем оси y -ов, наконец, оси z -ов.

Мы можем, следовательно, принять для каждого из уравнений (101) частное решение (90а), исследованное выше:

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4k^2t}}, \\ Y &= \frac{B}{\sqrt{t}} e^{-\frac{y^2}{4k^2t}}, \\ Z &= \frac{C}{\sqrt{t}} e^{-\frac{z^2}{4k^2t}}, \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

а их произведение является решением трехмерного уравнения (31) согласно допущению (100):

$$\vartheta = \frac{D}{t^{3/2}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4k^2t}}, \quad (103)$$

которое по аналогии с (98) и (99) может быть непосредственно обобщено:

$$\vartheta = \frac{D}{(t-t')^{3/2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2+(z-z_0)^2}{4k^2(t-t')}}. \quad (104)$$

Постоянная $D = ABC$, конечно, опять стоит в простой связи с количеством теплоты Q , возбуждаемом во время $t = t'$ в точке (x_0, y_0, z_0) . Поэтому можно, опуская несложное доказательство, написать следующее выражение, если принять $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 = r^2$:

$$\vartheta = \frac{Q}{\varepsilon c k^3 \pi^{3/2} (t-t')^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4k^2(t-t')}}. \quad (105)$$

Только что рассмотренное решение (99) и (105) можно обобщить таким же приемом, как решение (75) обобщено в равенстве (85). Покажем это для простоты только в равенстве (99); трехмерный случай совершенно аналогичен. Если напишем равенство (99), отбросив все излишние константы, будем иметь:

$$\frac{1}{\sqrt{t-t'}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4k^2(t-t')}};$$

легко видеть, что это выражение остается решением и после умножения его на любую функцию $f(x_0)$. Также и сумма или интеграл подобного решения представляет опять интеграл дифференциального уравнения (31) или (66). Таким образом из последнего получим уравнение:

$$\vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x_0)}{\sqrt{t-t'}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4k^2(t-t')}} dx_0; \quad (106)$$

очевидно, его можно таким же образом расширить, если умножить его на функцию g от t' ; ограничиваемся здесь только упоминанием об этом.

10. Дифференциальное уравнение линейного распространения тепла с учетом боковых потерь тепла; стационарное состояние. Способ Дебре (Despretz).

Теперь, после изучения частных видов интегралов, перейдем к задачам линейного распространения тепла, для которых мы составим общий интеграл. Дифференциальное уравнение (66)

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \quad (66)$$

относится вообще только к особым случаям, именно, когда среда простирается в направлении осей y -ов и z -ов бесконечно или, в случае тонкого стержня, если его боковая поверхность изолирована от потери теплоты. Если этого нет, дифференциальное уравнение (66) требует поправки, которую мы теперь внесем. Если мы напишем уравнение (66) в виде:

$$d\tau \varepsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = l \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} d\tau,$$

то $l \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}$ представляет количество теплоты, возникающее в 1 сек. в элементе объема, и так как это количество теплоты приравнено $\varepsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} d\tau$, то тем самым сказано, что все это количество теплоты идет целиком на повышение температуры этого элемента объема. Если же происходит потеря тепла через поверхность стержня, именно посредством излучения, теплопроводности и конвекции, то на повышение температуры пойдет не все возникающее количество теплоты $l \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} d\tau$; оно уменьшится на количество теплоты, отдаваемое в единицу времени поверхностью элемента объема. Допустим, что между элементами объема не может происходить обмена лучеиспусканием; в таком случае потеря лучеиспусканием происходит только через открытую часть поверхности, именно через боковую поверхность. Боковая поверхность длиной dx при периметре p имеет площадь $p dx$, и если мы, как раньше, примем закон охлаждения Ньютона, то излучаемое с этой поверхности в 1 сек. количество тепла при наружной температуре ϑ_a будет равно

$$hp dx (\vartheta - \vartheta_a),$$

(h — так называемая постоянная излучения); именно такое количество уходит из $l \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}$, а остаток вызывает повышение температуры элемента объема. Таким образом вместо уравнения (66) получим следующее уравнение, полагая $d\tau$ равным $f dx$, где f поперечное сечение стержня:

$$\varepsilon c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} f dx = l \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} f dx - hp (\vartheta - \vartheta_a) dx,$$

или, разделив на $\epsilon c f dx$:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - \frac{hp}{\epsilon c f} (\vartheta - \vartheta_a). \quad (107)$$

Обозначим здесь, как и прежде, $\vartheta - \vartheta_a$ просто через ϑ , что ведет к несущественному для нас смещению нулевой точки температурной шкалы, и обозначим через h' положительный множитель

$$\frac{hp}{\epsilon c f} = h'. \quad (108)$$

Величину h' называют *внешней температурной проводимостью*. Уравнение (107) теперь примет такой окончательный вид:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - h' \vartheta. \quad (109)$$

При интегрировании этого уравнения мы, впрочем, вернемся к уравнению (66) посредством простой подстановки.

Именно, полагая

$$\vartheta = e^{\rho t} - \vartheta(x, t), \quad (110)$$

где ρ подлежащая определению константа, получим посредством подстановки этого выражения в уравнение (109):

$$\rho \bar{\vartheta} + \frac{\partial \bar{\vartheta}}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \bar{\vartheta}}{\partial x^2} - h' \bar{\vartheta}.$$

Если теперь определить ρ так, чтобы

$$\rho = -h', \quad (111)$$

то последнее уравнение примет такой вид:

$$\frac{\partial \bar{\vartheta}}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \bar{\vartheta}}{\partial x^2},$$

т. е. как раз вид уравнения (66). Следовательно, для получения интеграла нового уравнения (109) нужно только умножить интеграл уравнения (66) на $e^{-h't}$.

Далее мы будем рассматривать, главным образом, способы экспериментального определения теплопроводности l .

Проще всего это сделать, по крайней мере при относительном измерении, по способу Де пре. Представим себе стержень длиной L , на одном конце которого ($x=0$) длительно поддерживается температура ϑ_0 , а на другом нулевая температура; температура внешней среды, в которую боковая поверхность стержня отдает теплоту, пусть будет также нуль. В таком случае вскоре устанавливается стационарное состояние, к которому

относится уравнение, выведенное из уравнения (109) посредством приравнения $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ нулю:

$$k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - h' \vartheta = 0. \quad (112)$$

К этому добавляются пограничные условия:

$$\vartheta(0) = \vartheta_0; \quad \vartheta(L) = 0. \quad (113)$$

Так как уравнение (112) представляет обыкновенное дифференциальное уравнение, линейное, однородное и с постоянными коэффициентами, то для интегрирования полагаем, как обычно,

$$\vartheta = e^{\rho x}. \quad (114)$$

Тогда получаем из уравнения (112) уравнение для определения ρ :

$$k^2 \rho^2 - h' = 0,$$

или

$$\rho = \pm \sqrt{\frac{h'}{k^2}}.$$

Таким образом находим оба интеграла:

$$\vartheta_1 = e^{+V h'/k^2 x}, \quad \vartheta_2 = e^{-V h'/k^2 x}, \quad (115)$$

которые при умножении на произвольные постоянные A и B и сложении дают общий интеграл уравнения (112):

$$\vartheta = A e^{V h'/k^2 x} + B e^{-V h'/k^2 x}.$$

Постоянные A и B определяются из пограничных условий. Эти условия дают:

$$\vartheta(0) = \vartheta_0 = A + B,$$

$$\vartheta(L) = 0 = A e^{+V h'/k^2 L} + B e^{-V h'/k^2 L},$$

а отсюда для A и B имеем значения:

$$\left. \begin{aligned} A &= -\vartheta_0 \frac{e^{-V h'/k^2 L}}{e^{V h'/k^2 L} - e^{-V h'/k^2 L}}, \\ B &= +\vartheta_0 \frac{e^{V h'/k^2 L}}{e^{V h'/k^2 L} - e^{-V h'/k^2 L}}. \end{aligned} \right\} \quad (116)$$

Общий интеграл (115) теперь принимает вид:

$$\vartheta = \vartheta_0 \frac{e^{-V h'/k^2 (L-x)} - e^{-V h'/k^2 x}}{e^{V h'/k^2 L} - e^{-V h'/k^2 L}},$$

или при введении гиперболической функции $\text{sh } \xi = \frac{e^\xi - e^{-\xi}}{2}$:

$$\vartheta = \vartheta_0 \frac{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} (L-x)}{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} L}. \quad (117)$$

Прилагая это выражение к трем равноотстоящим точкам x_1, x_2, x_3 и обозначая расстояние между каждыми двумя точками через Δ , получаем из равенства (117) следующие значения:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= \vartheta_0 \frac{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} (L-x_1)}{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} L}, \\ \vartheta_2 &= \vartheta_0 \frac{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} (L-x_2)}{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} L} = \vartheta_0 \frac{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} (L-x_1-2\Delta)}{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} L}, \\ \vartheta_3 &= \vartheta_0 \frac{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} (L-x_1-\Delta)}{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} L}. \end{aligned}$$

Из определения гиперболической функции легко вытекает положение¹:

$$\text{sh } \alpha + \text{sh } \beta = 2 \text{sh } \frac{\alpha+\beta}{2} \text{ch } \frac{\alpha-\beta}{2}.$$

С помощью этого выражения из приведенных выше уравнений получаем:

$$\vartheta_1 + \vartheta_3 = \frac{2\vartheta_0}{\text{sh } \sqrt{h'/k^2} L} \text{sh } \sqrt{\frac{h'}{k^2}} (L-x_1-\Delta) \text{ch} \left(\sqrt{\frac{h'}{k^2}} \Delta \right),$$

и окончательно:

$$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_3}{2\vartheta_2} = \text{ch} \left(\sqrt{\frac{h'}{k^2}} \Delta \right) = \frac{e^{\sqrt{h'/k^2} \Delta} + e^{-\sqrt{h'/k^2} \Delta}}{2},$$

или:

$$e^{\sqrt{h'/k^2} \Delta} + e^{-\sqrt{h'/k^2} \Delta} = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_3}{\vartheta_2} = \bar{\vartheta}. \quad (118)$$

Из этого непосредственно следует:

$$\frac{h'}{k^2} \Delta^2 = \ln^2 \left[\frac{\bar{\vartheta}}{2} + \sqrt{\frac{\bar{\vartheta}^2}{4} - 1} \right]^2. \quad (119)$$

Измеряя три температуры $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$ и длину Δ , отсюда сразу получим отношение $\frac{h'}{k^2}$ для данного стержня, например серебряного стержня, т. е. отношение внешней и внутренней температурных проводимостей. Если взять затем второй стержень одинакового размера, поверхности

¹ Ср., например, Jahnke und Emde, Funktionentafeln, стр. 8.

² Так как $\frac{h'}{k^2} \Delta^2$ положительно, следует оставить перед корнем только знак +.

которого сообщить такие же свойства (в данном случае, очевидно, посеребрить его), т. е. дать ему то же значение h' , то подобным же измерением получим $\frac{h'}{k_2^2}$, где индекс 2 относится ко второму стержню.

Обозначая величины, относящиеся к первому стержню, индексом 1, получим отношение $\frac{k_2^2}{k_1^2}$, которое согласно определению (32) равно $\frac{l_2 \epsilon_1 c_1}{l_1 \epsilon_2 c_2}$

следовательно, находим и отношение теплопроводностей $\frac{l_2}{l_1}$, если при этом известны плотность и удельная теплопроводность обоих веществ. Следовательно, этим способом теплопроводности могут быть измерены в относительных мерах, например, по отношению к теплопроводности серебра.

Описанный способ становится особенно простым, если взять стержней

настолько длинным, что частное $\frac{e^{-Vh'/k^2L}}{e^{+Vh'/k^2L}}$ крайне мало. В таком случае

решение (117) упрощается следующим образом:

$$\vartheta = \vartheta_0 e^{-Vh'/k^2x} \quad (120)$$

Если в двух различных местах x_1 и x_2 измерены температуры ϑ_1 и ϑ_2 , то получим:

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{e^{-Vh'/k^2x_1}}{e^{-Vh'/k^2x_2}},$$

или, переходя к логарифмам:

$$\lg \vartheta_1 - \lg \vartheta_2 = (x_2 - x_1) \sqrt{h'/k^2},$$

откуда

$$\frac{h'}{k^2} = \left(\frac{1}{x_2 - x_1} \right)^2 \lg^2 \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \quad (121)$$

Затем подобным же образом поступаем с исследуемым стержнем одинакового размера, поверхности которого опять приданы такие же свойства, и получаем, как раньше, относительные значения теплопроводности.

11. Линейное распространение теплоты.

Способ Франца Неймана (Neumann).

Наряду с способом Де пре нужен, конечно, еще абсолютный способ; мы упомянем о способе Франца Неймана, который вместе со способом Энгстрема (Ångström) был первым точным способом определения k^2 .

Исследуем такую задачу: стержень длиной L свободно подвешен на двух нитях и нагревается на одном конце до тех пор, пока наступит стационарное состояние. Тогда удаляем источник тепла и наблюдаем постепенное выравнивание температуры. Несущественно, чтобы начальное нагревание продолжалось вплоть до достижения стационарного состояния;

мы можем также сказать в более общей форме, что вследствие нагревания одного конца, в стержне во время $t=0$ установится определенное распределение температуры, которое может быть выражено, например, через $F(x)$, где $F(x)$ есть данная функция от x .

Концы стержня вполне свободны; следовательно, к ним подходят пограничные условия (37). Так как внутренняя нормаль в том месте, где $x=0$, совпадает с положительным направлением x , а там, где $x=L$, наоборот, с отрицательным, то должны быть удовлетворены следующие условия:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } x=0: l \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - h\vartheta = 0, \\ \text{для } x=L: l \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + h\vartheta = 0. \end{array} \right\} \quad (122)$$

Потеря, происходящая через поверхности на концах, однако, тем меньше, чем тоньше стержень, так что в вышеприведенных уравнениях для такого тонкого стержня мы можем принять коэффициент h приблизительно равным нулю. Здесь мы займемся только этой упрощенной задачей; обсуждение более общего случая можно найти, например, в лекциях по теории тепла Кирхгофа¹.

Короче, имеется следующая математическая задача: найти функцию ϑ от x и t , удовлетворяющую в промежутке от $x=0$ до $x=L$ для любого времени $t > 0$ дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - h'\vartheta, \quad (123a)$$

и подчиняющуюся в местах $x=0$ и $x=L$ условиям:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } x=0: \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0, \\ \text{для } x=L: \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0 \end{array} \right\} \quad (123b)$$

и, наконец, переходящую при $t=0$ в данную функцию $F(x)$:

$$\text{для } t=0: \vartheta(x) = F(x). \quad (123c)$$

Из общего доказательства однозначности решения мы знаем, что если вообще существует функция, удовлетворяющая этим условиям, то она единственная, так как вполне определяется заданием.

Прежде всего полагаем:

$$\vartheta = e^{-\alpha^2 t} \varphi(x), \quad (124)$$

где α^2 действительная, подлежащая определению константа; знак минус оправдывается соображением, что при $t > 0$ происходит выравнивание разности температур. Тогда дифференциальное уравнение (123a) переходит в следующее уравнение относительно $\varphi(x)$:

$$\varphi''(x) + \lambda \varphi(x) = 0; \quad \lambda = \frac{\alpha^2 - h'}{k^2}; \quad (125)$$

¹ Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, стр. 30 и след.

в этом уравнении неизвестной постоянной теперь является λ , вследствие того, что неизвестна α^2 . Если бы не обращать внимания на пограничные условия (123b), общее решение уравнения (125) было бы, очевидно, следующим:

$$\varphi(x) = A_\lambda \cos \sqrt{\lambda} x + B_\lambda \sin \sqrt{\lambda} x. \quad (126)$$

Но при подстановке значения (124) в пограничные условия (123b) получаем для $\varphi(x)$ новые условия:

$$\varphi'(0) = \varphi'(L) = 0. \quad (127)$$

В комбинации с решением (126) это дает следующее: при $x=0$ получается

$$B_\lambda \sqrt{\lambda} = 0,$$

что может быть выполнено лишь при $B_\lambda = 0$; другое допущение, $\lambda = 0$ дало бы тривиальное решение, которые мы раз навсегда исключаем; следовательно, уравнение (126) примет вид:

$$\varphi(x) = A_\lambda \cos \sqrt{\lambda} x. \quad (126a)$$

Но то же условие (127) дает уравнение:

$$\varphi'(L) = 0 = -A_\lambda \sqrt{\lambda} \sin \sqrt{\lambda} L,$$

а последнее удовлетворяется, если опять будет исключен тривиальный случай, посредством допущения:

$$\sqrt{\lambda} L = \nu\pi; \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots, \infty). \quad (128)$$

Следовательно, существует бесконечное число возможных функций для $\varphi(x)$, которые мы обозначим теперь через $\varphi_\nu(x)$ и которые являются *собственными функциями* поставленной выше задачи об определении пограничных условий; равным образом оно дает бесконечно много значений λ , так называемых «собственных значений» λ :

$$\lambda_\nu = \frac{\nu^2 \pi^2}{L^2}; \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots, \infty), \quad (129)$$

откуда, согласно уравнению (125), получается бесконечный ряд значений α_ν^2 :

$$\alpha_\nu^2 = \frac{k^2 \nu^2 \pi^2}{L^2} + h'; \quad (\nu = 0, 1, \dots, \infty). \quad (130)$$

Если мы теперь напишем в уравнении (126a) A_ν вместо A_λ , то получим собственные функции в виде:

$$\varphi_\nu(x) = A_\nu \cos \frac{\nu\pi x}{L}; \quad (\nu = 0, 1, \dots, \infty). \quad (131)$$

Таким образом получим, согласно равенству (124), частное решение ϑ , нашей задачи:

$$\vartheta_{\nu} = e^{-\alpha \nu t} \varphi_{\nu}(x) = A_{\nu} e^{-h \nu t} e^{-\frac{k^2 \nu^2 \pi^2}{L^2} t} \cos \frac{\nu \pi x}{L}. \quad (132)$$

Суммируя их, находим общее решение с бесконечно многими произвольными постоянными:

$$\vartheta = \sum_{\nu}^{0, \infty} \vartheta_{\nu} = e^{-h t} \sum_{\nu}^{0, \infty} A_{\nu} e^{-\frac{k^2 \nu^2 \pi^2}{L^2} t} \cos \frac{\nu \pi x}{L}. \quad (133)$$

Если мы примем здесь время $t=0$, то константы A_{ν} должны быть определены так, чтобы удовлетворялось уравнение (123с), следовательно, должно быть справедливым равенство:

$$F(x) = \sum_{\nu}^{0, \infty} A_{\nu} \cos \frac{\nu \pi x}{L}. \quad (134)$$

Этим мы опять натолкнулись на задачу разложения произвольной функции $F(x)$ по собственным функциям. Однако здесь мы не будем входить в подробности, так как метод Неймана этого не требует. Спросим себя, какой вид примет решение (133) при произвольном определении констант по истечении столь большого промежутка времени, что можно ограничиться первыми членами. Что это вообще случится, легко видеть, рассматривая множитель $e^{-\frac{k^2 \nu^2 \pi^2}{L^2} t}$, который с возрастанием времени резко убывает, и тем сильнее, чем больше ν , т. е. порядковое число данного члена. Таким образом *наверняка* возможно после достаточно продолжительного времени упростить уравнение (133) следующим образом:

$$\vartheta = e^{-h t} \left\{ A_0 + A_1 e^{-\frac{k^2 \pi^2}{L^2} t} \cos \frac{\pi x}{L} \right\}, \quad (135)$$

и это уравнение мы применяем к начальному ($x=0$) и к конечному ($x=L$) поперечному сечению. Это дает:

$$\vartheta(0) = e^{-h t} \left\{ A_0 + A_1 e^{-\frac{k^2 \pi^2}{L^2} t} \right\},$$

$$\vartheta(L) = e^{-h t} \left\{ A_0 - A_1 e^{-\frac{k^2 \pi^2}{L^2} t} \right\}.$$

Если мы образуем полусумму и полуразность, то будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vartheta(0) + \vartheta(L)}{2} &= A_0 e^{-h t}, \\ \frac{\vartheta(0) - \vartheta(L)}{2} &= A_1 e^{-\left(h + \frac{k^2 \pi^2}{L^2}\right) t}, \end{aligned} \right\} \quad (136)$$

т. е. оба выражения представляются в своей временной зависимости чистыми экспоненциальными функциями. Обозначая для краткости

$$\frac{\vartheta(0) + \vartheta(L)}{2}$$

через $\bar{\vartheta}$, а

$$\frac{\vartheta(0) - \vartheta(L)}{2}$$

через $\bar{\vartheta}'$ и логарифмируя, имеем:

$$\left. \begin{aligned} \lg \bar{\vartheta} &= \lg A_0 - h't, \\ \lg \bar{\vartheta}' &= \lg A_1 - \left(h' + \frac{k^2 \pi^2}{L^2} \right) t. \end{aligned} \right\} \quad (137)$$

* Если в плоскости координат отложить $\lg \bar{\vartheta}$ или $\lg \bar{\vartheta}'$ как ординаты а время t как абсциссы, то в этой системе координат уравнения (137) представляют *прямые линии*; по этому признаку можно узнать момент времени, начиная с которого допустимо ограничиваться двумя членами. Наклон первой прямой дает, таким образом h' , *внешнюю температурную проводимость*; тогда из второй получается k^2 , *внутренняя температурная проводимость*, а из k^2 , из удельной теплопроводности s и плотности ϵ находим теплопроводность l .

Заметим еще, что решение (133) также и в частном случае (134) имеет смысл только тогда, когда бесконечный ряд сходится. В это ближе мы входить не будем, но предположим сходимость обеспеченной.

12. Линейное распространение теплоты; температурные волны.

В нашем предположении о решении уравнения линейного распространения тепла:

$$\vartheta = e^{at} \cdot \varphi(x)$$

мы до сих пор принимали во внимание только отрицательные действительные значения a ; это выражалось тем, что мы полагали $a = -a^2$, как, например, в предыдущем параграфе. Сейчас мы рассмотрим чисто мнимые значения a и потому обозначим:

$$a = \beta i,$$

так что попробуем теперь положить

$$\vartheta = e^{i\beta t} \varphi(x). \quad (138)$$

Физическое значение этого установить легко. Так как дифференциальное уравнение имеет действительные коэффициенты, то появление интеграла в комплексном виде может иметь только тот смысл, что как действительная, так и мнимая части сами являются интегралами. В дальнейшем изложении мы подразумеваем всегда действительную часть равен-

ства (138). Если обозначить действительную часть функции $\varphi(x)$ через $R(x)$, а мнимую ее часть через $I(x)$, то действительная часть уравнения (138) будет иметь вид:

$$R(x) \cos \beta t - I(x) \sin \beta t. \quad (138a)$$

Но это, очевидно, означает, что в любом месте температура является периодической функцией времени. Величина β представляет меру частоты, т. е. числа колебаний в 2π секунд, так что число колебаний n и продолжительность колебаний T связаны с β следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{\beta}{2\pi}, \\ T &= \frac{1}{n} = \frac{2\pi}{\beta}. \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

Мы можем вызвать подобный процесс, например, тем, что будем попеременно нагревать и охлаждать один конец свободно подвешенного стержня, так чтобы весь период этого процесса составил T . Вводим теперь в дифференциальное уравнение (109) предположение (138) с включением T согласно равенству (139). В таком случае для $\varphi(x)$ тотчас получается дифференциальное уравнение вида:

$$\varphi''(x) - \frac{h' + \frac{2\pi i}{T}}{k^2} \varphi(x) = 0. \quad (140)$$

Здесь полагаем, как обычно при решении уравнения с постоянным коэффициентом: $\varphi(x) = e^{\rho x}$, где постоянную ρ нужно надлежащим образом определить. Для ρ находим:

$$\begin{aligned} \rho^2 &= \frac{h' + \frac{2\pi i}{T}}{k^2}, \\ \rho &= \pm \frac{1}{k} \sqrt{h' + \frac{2\pi i}{T}}, \end{aligned} \quad (141)$$

так что получаем для $\varphi(x)$ оба решения в виде:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1(x) &= e^{+\frac{1}{k} \sqrt{h' + \frac{2\pi i}{T}} x}, \\ \varphi_2(x) &= e^{-\frac{1}{k} \sqrt{h' + \frac{2\pi i}{T}} x}. \end{aligned} \right\} \quad (142)$$

Вид показателя очень неудобен, поскольку там введен корень из комплексного выражения. Разделим действительную и мнимую части показателя. С этой целью полагаем:

$$\sqrt{h' + \frac{2\pi i}{T}} = \gamma + \delta i, \quad (143)$$

или

$$h' = \gamma^2 - \delta^2, \quad \frac{\pi}{T} = \gamma\delta. \quad (144)$$

Надо прежде всего заметить, что по первому уравнению (144) $\gamma^2 > \delta^2$, т. е. $|\gamma| > |\delta|$, а по второму уравнению γ и δ должны быть с одинаковым знаком. Подставляя $\delta = \frac{1}{\gamma} \frac{\pi}{T}$ в первое уравнение (144) получим для γ биквадратное уравнение:

$$\gamma^4 - h' \gamma^2 = \frac{\pi^2}{T^2},$$

откуда получим для γ и затем для δ выражения:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \pm \sqrt{\frac{h'}{2} \pm \sqrt{\frac{h'^2}{4} + \frac{\pi^2}{T^2}}}, \\ \delta &= \pm \frac{\pi/T}{\sqrt{\frac{h'}{2} \pm \sqrt{\frac{h'^2}{4} + \frac{\pi^2}{T^2}}}}. \end{aligned} \right\} \quad (145)$$

Прежде всего легко видеть, что внутренний корень может быть взят только с положительным знаком, так как в противном случае γ и δ стали бы комплексными, что исключается по их определению. Затем первый корень должен иметь у обеих величин одинаковый знак плюс или минус, так как γ и δ должны иметь одинаковые знаки. Какой из двух мы выберем, безразлично; если, например, мы решим в пользу положительного знака, так что величины γ и δ обе будут положительными, то для обеих величин получаются такие окончательные значения:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \sqrt{\frac{h'}{2} + \sqrt{\frac{h'^2}{4} + \frac{\pi^2}{T^2}}}, \\ \delta &= \frac{\pi}{T} \frac{1}{\sqrt{\frac{h'}{2} + \sqrt{\frac{h'^2}{4} + \frac{\pi^2}{T^2}}}}, \end{aligned} \right\} \quad (146)$$

а это приведет уравнение (142) к виду:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1(x) &= e^{\frac{\gamma}{k} x} e^{i \frac{\delta}{k} x}, \\ \varphi_2(x) &= e^{-\frac{\gamma}{k} x} e^{-i \frac{\delta}{k} x}, \end{aligned} \right\} \quad (147)$$

Если бы мы выбрали γ и δ отрицательными, то $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$ просто переменились бы между собой. Подставляя теперь значения (147) в равенство (138), получим следующие два частных решения нашего дифференциального уравнения:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= e^{i \left(\frac{2\pi}{T} t + \frac{\delta}{k} x \right)} e^{\frac{\gamma}{k} x}, \\ \vartheta_2 &= e^{i \left(\frac{2\pi}{T} t - \frac{\delta}{k} x \right)} e^{-\frac{\gamma}{k} x}. \end{aligned}$$

Из этих решений мы можем использовать только второе, так как первое означает повышение температуры вдоль стержня (с возрастанием x),

причем температура повышается бесконечно, если принять длину L стержня неограниченной; но это невозможно по условию опыта. Поэтому мы ограничиваемся вторым интегралом, который обозначим просто через ϑ :

$$\vartheta = e^{-\frac{\gamma}{k}x} e^{i\left(\frac{2\pi}{T}t - \frac{\delta}{k}x\right)},$$

или, ограничиваясь действительной частью, которую мы, собственно, и подразумеваем, после умножения на произвольную постоянную получим:

$$\vartheta = Ae^{-\frac{\gamma}{k}x} \cos\left\{\frac{2\pi}{T}t - \frac{\delta}{k}x\right\}. \quad (148)$$

Теперь надо выяснить физическое значение этого уравнения. Прежде всего множитель $e^{-\frac{\gamma}{k}x}$ показывает, что с возрастанием x температура становится все меньше и меньше; этот член представляет, таким образом, *пространственное затухание* процесса. Косинус содержит в аргументе как t , так и x , т. е. второй член представляет *процесс периодический в пространстве и времени*, иначе говоря, — *волну*, очевидно, такую, которая распространяется по направлению положительных значений x . Таким образом имеем следующий результат: *если на одном конце очень длинного стержня происходит периодическое изменение температуры, оно распространяется по стержню в виде пространственно затухающих температурных волн.*

Определим прежде всего длину волны λ при этом процессе, т. е. пространственный период. Согласно уравнению (148) длина волны равна

$$\lambda = \frac{2\pi k}{\delta}, \quad (149)$$

где δ определяется равенством (146).

Для определения скорости v распространения волны приведем косинус к виду: $\cos C\left(t - \frac{x}{v}\right)$. Согласно уравнению (148) это дает следующее уравнение:

$$\vartheta = Ae^{-\frac{\gamma}{k}x} \cdot \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{\delta T}{k2\pi}x\right),$$

откуда получим

$$v = \frac{2\pi k}{T\delta}. \quad (150)$$

Это согласно равенству (149) равно $\frac{\lambda}{T}$ по известному соотношению, справедливому для всех волновых движений.

Представление о количественной стороне явления затрудняется сложной формой значений γ и δ в равенстве (146). Поэтому упростим положение дела, приняв внешнюю теплопотерю h' равной нулю. От этого уменьшится γ и, следовательно, согласно уравнению (148) снизится пространственное затухание. Это обстоятельство непосредственное очевидно, так как одно из первоначальных условий, вызывающих пространствен-

ное затухание, заключается в боковой теплоотдаче стержня. Но мы видим, что затухание никоим образом не исчезает и при $h' = 0$; следовательно, оно должно иметь еще другое основание. Это основание мы выясним, если примем $h' = 0$. В таком случае согласно уравнению (146) γ и δ будут равны:

$$\gamma = \delta = \sqrt{\frac{\pi}{T}}, \quad (151)$$

а тогда длина волны и скорость распространения волн становятся:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 2\pi k \sqrt{\frac{T}{\pi}} = 2k\sqrt{\pi T}, \\ \nu &= \frac{2\pi k}{T} \sqrt{\frac{T}{\pi}} = 2k \sqrt{\frac{\pi}{T}}. \end{aligned} \right\} \quad (152)$$

Для коэффициентов пространственного затухания получим

$$\frac{\gamma}{k} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\pi}{T}}. \quad (153)$$

Отсюда видим следующее (и это приближенно верно также и в том случае, если не пренебрегать внешней теплопроводностью): пространственное затухание волн *тем меньше, чем больше период. Следовательно, при одинаковых условиях в стержень дальше всего проникает самая медленная волна.*

Наше решение (148) соответствует условию, что на конце стержня $x = 0$ происходит колебание температуры $A \cos \frac{2\pi t}{T}$, т. е. *чисто гармоническое* колебание. Если же, как было указано раньше, стержень охлаждается и нагревается при помощи пламени, то мы будем иметь дело уже не с чисто гармоническим колебанием, но вообще с периодической функцией периода T . Это колебание можно представить себе состоящим из многих налагающихся друг на друга гармонических колебаний с периодами $T, T/2, T/3, T/4, \dots, T/\nu$ и т. д. Если период ν -го колебания обозначить через T_ν , то согласно уравнению (118) ему соответствовало бы следующее решение, если мы там всюду введем индекс ν :

$$\vartheta_\nu = A_\nu e^{-\frac{\gamma_\nu}{k} x} \cos\left(\frac{2\pi t}{T_\nu} - \frac{\delta_\nu}{k} x\right), \quad (154)$$

где соответственно равенству (151) γ_ν и δ_ν определяются так:

$$\gamma_\nu = \delta_\nu = \sqrt{\frac{\pi}{T_\nu}} = \sqrt{\frac{\nu\pi}{T}} = \nu \sqrt{\frac{\pi}{T}} = \delta \sqrt{\nu}. \quad (155)$$

Поэтому мы можем написать уравнение (154) в такой форме:

$$\vartheta_\nu = A_\nu e^{-\frac{\nu \sqrt{\pi}}{k} x} \cos\left(\frac{2\nu\pi t}{T} - \frac{\delta \sqrt{\nu} x}{k}\right),$$

и если образуем бесконечную сумму подобных выражений, то получим общее решение:

$$\vartheta = \sum_{\nu} \vartheta_{\nu} = \sum_{\nu} A_{\nu} e^{-\frac{\nu \sqrt{\nu} x}{k}} \cos\left(\frac{2\pi \nu t}{T} - \frac{\delta \sqrt{\nu} x}{k}\right). \quad (156)$$

Это решение соответствует такому устройству, что искусственно вызываемое колебание температуры для $x=0$ имеет значение:

$$\vartheta_{(x=0)} = f(t) = \sum_{\nu} A_{\nu} \cos \frac{2\pi \nu t}{T}. \quad (157)$$

Коэффициенты A_{ν} должны быть определены так, чтобы это уравнение удовлетворялось. При этом, конечно, опять предполагается сходимость ряда вообще.

На основании предыдущего достаточно немногих членов ряда, чтобы выразить состояние температуры на большом расстоянии от области возбуждения. Это зависит от сильного убывания экспоненциального члена по мере увеличения числа колебаний; наконец, можно будет принимать во внимание только еще первый член с самым большим периодом. Это только иное выражение того, что волна с самым длинным периодом проникает дальше всего.

Это можно отлично показать на примере самой земли, поверхность которой испытывает в основном два периодических возбуждения, одно вследствие смены времен года, другое — вследствие смены дня и ночи. Если считать время днями, то длинный период T_1 равен 365 дням, а короткий T_2 равен 1 дню. Коэффициенты затухания обеих этих волн относятся между собою согласно равенству (155), как

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{1}{365}} \approx \frac{1}{19}.$$

Это значит, что годовое колебание температуры проникает в почву в 19 раз глубже суточного; из наблюдений¹ выяснилось, что в наших широтах первое прекращается на глубине 17 м, второе — на глубине 1 м, что, таким образом, очень хорошо согласуется с теорией. Для отношения длин волн и скоростей распространения их имеем согласно уравнениям (152) и (155) следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{365} \approx 19, \\ \lambda_2 &= \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{1}{365}} \approx \frac{1}{19}, \\ v_1 &= \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{1}{365}} \approx \frac{1}{19}, \\ v_2 &= \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{365} \approx 19, \end{aligned}$$

что также хорошо согласуется с наблюдением.

¹ По измерениям Форбса (Forbes) вблизи Эдинбурга. Ср. W T h o m s o n, Math. a. phys. papers vol. III, стр. 261 и след.

Упомянем еще, что на наблюдении температурных волн в стержне основан вышеупомянутый способ измерения теплопроводности Энгстрема, который мы здесь не рассматриваем.

13. Разложение в ряд произвольных функций по собственным функциям.

В § 11 мы столкнулись в уравнении (134) с задачей определить коэффициенты A_ν , так, чтобы удовлетворялось уравнение:

$$F(x) = C \sum_{\nu}^{0, \infty} A_\nu \cos \frac{\nu \pi x}{L}. \quad (134a)$$

По особым причинам, которые сейчас выяснятся, мы ввели здесь еще константу C , что, очевидно, допустимо, так как вследствие этого изменится только значение коэффициентов A_ν .

Трудность заключается не в формальном отделении коэффициентов, но в доказательстве сходимости ряда (134a). Коэффициенты A_ν можно определить — как следует из простого вычисления — посредством следующих свойств собственных функций:

$$C^2 \int_0^L \cos \frac{\nu \pi x}{L} \cos \frac{\mu \pi x}{L} dx = 0, \quad (\nu \neq \mu),$$

и

$$C^2 \int_0^L \cos^2 \frac{\nu \pi x}{L} dx = \frac{C^2 L}{2};$$

если же принять $C = \sqrt{\frac{2}{L}}$ и обозначать впредь $\sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\nu \pi x}{L}$ как «нормированную» собственную функцию $\varphi_\nu(x)$ при $\nu = 0$, то вообще будут иметь место следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} \int_0^L \varphi_\nu(x) \varphi_\mu(x) dx &= 0, \\ \int_0^L \varphi_\nu^2(x) dx &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (158)$$

Случай $\nu = 0$ требует особого упоминания, так как здесь $\cos \frac{\nu \pi x}{L}$, очевидно, равен нулю; потому для удовлетворения второго уравнения (158) надо принять $\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{1}{L}}$. Таким образом имеем следующую «нормированную» систему собственных функций:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_\nu(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\nu \pi x}{L}, \\ \varphi_0(x) &= \frac{1}{\sqrt{L}}. \end{aligned} \right\} \quad (159)$$

Коэффициент A_ν в уравнении (134) определяется теперь таким образом, что мы множим уравнение (134) на $\varphi_\alpha(x) dx = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\alpha\pi x}{L} dx$ и интегрируем по основной области от 0 до L .

Это дает:

$$\sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L F(x) \cos \frac{\alpha\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sum_{\nu}^{0, \infty} A_\nu \cos \frac{\nu\pi x}{L} \cos \frac{\alpha\pi x}{L} dx,$$

или, если переменить в правой стороне последовательность интегрирования и суммирования, что предполагает равномерную сходимость ряда (134), то получим:

$$\sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L F(x) \cos \frac{\alpha\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} \sum_{\nu}^{0, \infty} A_\nu \int_0^L \cos \frac{\nu\pi x}{L} \cos \frac{\alpha\pi x}{L} dx,$$

а это на основании уравнения (158) дает прямо A_α , так что имеем:

$$A_\alpha = \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L F(x) \cos \frac{\alpha\pi x}{L} dx = \int_0^L F(x) \varphi_\alpha(x) dx. \quad (160)$$

Для $\alpha=0$ будет $\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}$ и вместо множителя $\sqrt{\frac{2}{L}}$ войдет $\frac{1}{L}$, так что для первого члена будем иметь:

$$A_0 = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_0^L F(x) dx. \quad (160a)$$

Теперь встает вопрос о сходимости ряда (134) с полученными коэффициентами. Эту сходимость проще всего доказать, переходя к интегральному уравнению. Во всяком случае, мы можем считать обеспеченным разложение нашей функции в ряд (134), предполагая, что $F(x)$ непрерывна, удовлетворяет пограничным условиям и обладает непрерывной первой и в отдельных участках непрерывной второй производными. От всех этих ограничений можно впоследствии освободиться; о дальнейших исследованиях см. например, Kneser, Integralgleichungen, стр. 20 и след.

Если бы вместо пограничного условия $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$ на обоих концах положить условие $\vartheta = 0$, то собственные функции этой задачи стали бы такими:

$$\varphi_\nu(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\nu\pi x}{L}, \quad (\nu = 1, 2, \dots, \infty).$$

В таком случае задача разложения в ряд нашей функции вполне совпадает с задачей о колеблющейся струне, поскольку наша функция обладает вышеупомянутыми свойствами. Более сложные пограничные условия мы здесь не рассматриваем, отсылая читателя относительно этой чисто математической задачи опять к упомянутой уже книге Кнезера (Kneser).

14. Интеграл Фурье.

В рассмотренных пока частных случаях функция $F(x)$ в промежутке $0 \leq x < L$ подлежала разложению следующим образом:

$$F(x) = \sum_{\nu}^{1, \infty} A_{\nu} \sin \frac{\nu \pi x}{L},$$

$$F(x) = \sum_{\nu}^{0, \infty} B_{\nu} \cos \frac{\nu \pi x}{L},$$

причем мы опять опустили нормирующий множитель $C = \sqrt{\frac{2}{L}}$, который теперь нас не интересует. Однако вообще данную функцию нельзя разложить в ряд только по синусам или только по косинусам, но лишь в *смешанный* ряд. Поэтому в общем случае возникает следующая задача:

$$F(x) = \sum_{\nu}^{1, \infty} A_{\nu} \sin \frac{\nu \pi x}{L} + B_0 + \sum_{\nu}^{1, \infty} B_{\nu} \cos \frac{\nu \pi x}{L}. \quad (161)$$

Представленная таким рядом функция является, конечно, также периодической, так как периодичен каждый член ряда. Период, очевидно, равен $2L$, так как каждый член при увеличении x на $2L$ опять принимает то же значение. Следовательно, справедливо равенство:

$$F(x + 2L) = F(x).$$

Коэффициенты определяются по свойству ортогональности $\sin \frac{\nu \pi x}{L}$ и $\cos \frac{\nu \pi x}{L}$ (которые не нормированы):

$$\left. \begin{aligned} A_{\nu} &= \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} F(a) \sin \frac{\nu \pi a}{L} da, \\ B_{\nu} &= \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} F(a) \cos \frac{\nu \pi a}{L} da, \\ B_0 &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(a) da. \end{aligned} \right\} \quad (162)$$

Очевидно, безразлично, что мы здесь произвели замену переменной x на переменную a . Подставляя (162) в уравнение, получим:

$$F(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(a) da + \frac{1}{L} \sum_{\nu}^{1, \infty} \left[\int_{-L}^{+L} F(a) \sin \frac{\nu \pi a}{L} da \sin \frac{\nu \pi x}{L} + \int_{-L}^{+L} F(a) \cos \frac{\nu \pi a}{L} da \cos \frac{\nu \pi x}{L} \right];$$

это уравнение можно написать так:

$$F(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(a) da + \frac{1}{L} \sum_{v=1}^{\infty} \int_{-L}^{+L} F(a) d(a) \left[\sin \frac{v\pi a}{L} \sin \frac{v\pi x}{L} + \right. \\ \left. + \cos \frac{v\pi a}{L} \cos \frac{v\pi x}{L} \right],$$

или, наконец:

$$F(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(a) da + \frac{1}{L} \sum \int_{-L}^{+L} F(a) \cos \frac{v\pi}{L} (a-x) da. \quad (163)$$

Выясним, во что обратится уравнение этого вида, если мы допустим L бесконечно большой, т. е. если длина стержня, а вместе с тем и период функции $F(x)$ станут бесконечно большими. Если примем

$$\frac{v\pi}{L} = \sigma, \quad (164)$$

то величину σ , строго говоря, прерывную, можно в пределе при бесконечно большом L рассматривать как непрерывную переменную; тогда, очевидно,

$$d\sigma = \frac{(v+1)}{L} \pi - \frac{v\pi}{L} = \frac{\pi}{L}, \quad (165)$$

так что будет $\frac{1}{L} = \frac{1}{\pi} d\sigma$. Если же $\int_{-\infty}^{+\infty} F(a) da$ имеет конечное значение, то первый член $\lim_{L=\infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(a) da$ будет стремиться к нулю и $F(x)$ в интегральной форме станет:

$$F(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) \cos \sigma (a-x) da. \quad (166)$$

Это уравнение называют интегралом Фурье (Fourier); при этом нет более речи о периодичности функции $F(x)$, которая, конечно, предполагалась при разложении $F(x)$ в ряд Фурье (161).

Приведенное рассуждение отнюдь не является строгим доказательством для интеграла Фурье, при котором прежде всего должны быть точно исследованы переходы к пределам. Этого мы здесь не рассматриваем¹.

15. Теплопроводность в бесконечно длинном стержне.

Если, как мы предположим теперь, теплопроводящий стержень бесконечно длинен, то пограничные условия исчезают, и все состояние должно

¹ Ср., например, Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen, 5 Aufl, ш. 1, стр. 42 и след.

быть определено только по дифференциальному уравнению и начальному состоянию:

$$\vartheta(0) = F(x).$$

Допустим, что во время $t = 0$

$$\vartheta(0) = F(x),$$

и теперь задача в том, чтобы определить ϑ как функцию t и x .

Исходим из нашего прежнего предположения:

$$\vartheta = e^{-h't} e^{-a^2 t} \varphi(x),$$

к которому здесь мы прибавили еще $e^{-h't}$, что, очевидно, несущественно и сделано только ради удобства, так как последующие формулы станут несколько проще. Подстановка в дифференциальное уравнение (109) дает уравнение:

$$\varphi''(x) + \frac{a^2}{k^2} \varphi(x) = 0,$$

частные решения которого таковы:

$$\cos \frac{a}{k} x \text{ и } \sin \frac{a}{k} x.$$

Умножая каждое из этих обоих частных решений на произвольную функцию от α , на $A\left(\frac{\alpha}{k}\right)$ и $B\left(\frac{\alpha}{k}\right)$, получим частное решение для ϑ :

$$\vartheta_\alpha = e^{-h't} e^{-a^2 t} \left\{ A\left(\frac{\alpha}{k}\right) \cos \frac{\alpha}{k} x + B\left(\frac{\alpha}{k}\right) \sin \frac{\alpha}{k} x \right\},$$

или, если для краткости $\frac{\alpha}{k}$ обозначить через σ , откуда $\alpha^2 = k^2 \sigma^2$, получим:

$$\vartheta_\alpha = e^{-h't} e^{-k^2 \sigma^2 t} \{ A(\sigma) \cos \sigma x + B(\sigma) \sin \sigma x \}; \quad (167)$$

образуя бесконечную сумму или составляя эквивалентный интеграл, находим общее решение в виде:

$$\vartheta = e^{-h't} \int_0^\infty e^{-k^2 \sigma^2 t} [A(\sigma) \cos \sigma x + B(\sigma) \sin \sigma x] d\sigma; \quad (168)$$

это уравнение дало бы нам требуемый результат, если бы мы так определили $A(\sigma)$ и $B(\sigma)$, чтобы ϑ переходила в $F(x)$ при $t = 0$.

Это можно сделать посредством интеграла Фурье. Из уравнения (168) при $t = 0$ следует:

$$\vartheta(0) = \int_0^\infty [A(\sigma) \cos \sigma x + B(\sigma) \sin \sigma x] d\sigma,$$

а это должно быть приравнено $F(x)$. Но при помощи интеграла Фурье (166) мы нашли для $F(x)$ уравнение:

$$F(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) \cos \sigma(a-x) da,$$

а из приравнивания обоих интегралов следует:

$$\int_0^{\infty} \left\{ [A(\sigma) \cos \sigma x + B(\sigma) \sin \sigma x] - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) (\cos \sigma a \cos \sigma x + \right. \\ \left. + \sin \sigma a \sin \sigma x) da \right\} d\sigma = 0;$$

тогда должно быть:

$$A(\sigma) \cos \sigma x + B(\sigma) \sin \sigma x = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) (\cos \sigma a \cos \sigma x + \sin \sigma a \sin \sigma x) da;$$

или

$$A(\sigma) \cos \sigma x + B(\sigma) \sin \sigma x = \frac{1}{\pi} \cos \sigma x \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) \cos \sigma a da + \\ + \frac{1}{\pi} \sin \sigma x \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) \sin \sigma a da,$$

и, следовательно, наконец:

$$\left. \begin{aligned} A(\sigma) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) \cos \sigma a da, \\ B(\sigma) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) \sin \sigma a da. \end{aligned} \right\} \quad (169)$$

Этими выражениями определяются постоянные A и B в соответствии с требованиями начальных условий. Таким образом получаем, наконец, согласно уравнению (168) формулу:

$$\vartheta = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-(h^2 + h^2 \sigma^2)t} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) \cos \sigma(a-x) da, \quad (170)$$

где величина ϑ , действительно, зависит от t и x так, что она для времени нуль переходит в $F(x)$. Следовательно, поставленная задача решена. Множитель $e^{-h^2 t}$ можно вынести за знак интеграла, а остающийся интеграл представляет решение дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2},$$

причем боковая теплоотдача предположена равной нулю. Это соответствует уже ранее сделанному замечанию, что каждый интеграл общего уравнения (109) получается из интеграла простого уравнения посредством умножения на $e^{-h^2 t}$.

Придадим теперь решению (170) другой вид, который покажет нам его связь с *главным решением*, которое было подробно изложено ранее.

Уравнение (170) справедливо для $t=0$, и мы можем в таком случае изменить порядок интегриации на правой стороне. Это дает:

$$\vartheta = \frac{1}{\pi} e^{-\lambda t} \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) da \int_0^{\infty} e^{-k^2 \sigma^2 t} \cos \sigma (a-x) d\sigma. \quad (171)$$

Здесь легко вычислить последний интеграл по способу комплексного интегрирования. Укажем только результат; вычисление можно найти во всех учебниках теории функций¹.

Получается:

$$\vartheta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{k^2 \pi t}} e^{-\lambda t} \int_{-\infty}^{+\infty} F(a) e^{-\frac{(a-x)^2}{4k^2 t}} da. \quad (172)$$

Наш интеграл является здесь суммой решений вида (97) или (98), которое мы раньше обозначили главным решением; физический смысл такого решения состоит в том, что дается распределение температуры, возбуждаемой в точке x_0 мгновенным точечным источником теплоты. Мы видим здесь, что *любое произвольное распределение температуры можно считать происходящим от соответствующих мгновенных источников*.

Наконец, можно еще придать решению (172) третий вид, найденный уже Лапласом. Если ввести новую переменную, обозначая

$$a-x = 2\beta k \sqrt{t}, \quad (173)$$

то из равенства (172) непосредственно следует:

$$\vartheta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\lambda t} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x + 2\beta k \sqrt{t}) e^{-\beta^2} d\beta. \quad (174)$$

Последнее с полной очевидностью показывает, что наше решение, действительно, отвечает требуемому начальному состоянию, так как при $t=0$ оно переходит в следующее равенство:

$$\vartheta(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{-\beta^2} d\beta; \quad (174a)$$

так как при вынесении $F(x)$ из-под знака интеграла остающийся определенный интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta^2} d\beta$ равен $\sqrt{\pi}$, то, действительно, получается: $\vartheta(0) = F(x)$.

Такая форма решения или близкая ей применяются при многих других методах определения теплопроводности; мы ограничимся лишь указанием на них².

¹ Ср., например, Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen, 5 Aufl., т. I, стр. 152 и след.

² F. A. Schulze, Wied. Ann., 66, стр. 207, 1898; E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 3, стр. 43. 1900.

16. Способ Кольрауша электрически нагретого тела ¹.

В заключение скажем об очень оригинальном способе определения теплопроводности, предложенном Кольраушем (F. Kohlrausch) и разработанным в Государственном физико-техническом институте в Берлине (Physikalisch-Technische Reichsanstalt). Этот способ, по крайней мере для металлов, пожалуй, самый точный из всех, какими мы обладаем. Основная мысль его следующая: стержень (поперечник которого, впрочем, может быть неравномерным) примыкает обоими своими концами к электродам сильного источника электричества так, чтобы поверхности, через которые ток входит и выходит, были изопотенциальными поверхностями. Обе эти поверхности, кроме того, поддерживаются при постоянной температуре, так что они вместе с тем являются *изотермическими поверхностями*; боковая поверхность стержня защищена от потери тепла; тепло возбуждается электрическим током и уходит только в тех местах, где входит ток. В конце концов устанавливается стационарное состояние как электрического, так и теплового потока. В теории электричества мы увидим, что электрический ток подчиняется тому же самому дифференциальному уравнению, что и термический; таким образом ясно, что вследствие совпадения эквипотенциальных и изотермических поверхностей

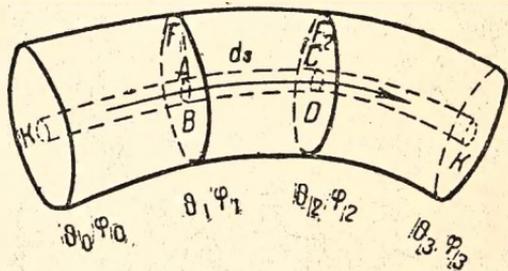


Рис. 11.

в начале и в конце стержня оба вида поверхностей должны совпадать во всем стержне. Всякая поверхность постоянной температуры является одновременно поверхностью постоянного потенциала электричества.

При стационарном состоянии, оба вида поверхностей устанавливаются неподвижно, и линии тока, по которым течет электричество, совпадают с линиями теплового тока, причем они нормальны к поверхностям постоянного потенциала и постоянной температуры. Мы можем, таким образом, представить в теле трубчатую поверхность, так называемую «трубку тока», стенки которой образованы целиком из линий тока; через эти стенки не проходит ни электрический, ни термический ток (рис. 11).

На рис. 11 изображено прежде всего несколько изотермических и изопотенциальных поверхностей, характеризуемых обозначениями $(\partial_0 \varphi_0)$, $(\partial_1 \varphi_1)$, ... Равным образом изображена трубка тока KK' , поперечные сечения которой на поверхностях $(\partial_1 \varphi_1)$ и $(\partial_2 \varphi_2)$ обозначены f_1 и f_2 . При стационарном состоянии, во-первых, электрический ток, протекающий по каждой трубке тока, постоянен, и, во-вторых, теплота, возбуждаемая током в элементе объема $ABCD$ трубки тока, вытекает только через поверхности f_1 и f_2 , но не через боковую поверхность. Обозначим плотность электрического тока, т. е. количества электричества, протекаю-

¹ По W. Voigt, Thermodynamik, m. I, стр. 44 и след.

щего в 1 сек. через единицу поперечного сечения, через j' ; поперечник трубки тока в любом месте—через f . Тогда при стационарном состоянии прежде всего должно существовать равенство:

$$j'f = c. \quad (175)$$

Затем, если сопротивление нити тока длиной ds между поперечными сечениями f_1 и f_2 обозначить через ω , то джоулева теплота, развиваемая в 1 сек., равна

$$(j'f)^2 \cdot \omega,$$

или, так как $\omega = \frac{ds}{j'l}$, если l' означает *электропроводность*

$$\frac{j'^2 f ds}{l'};$$

количество же теплоты, протекающее в 1 сек., очевидно, равно

$$j_1 f_1 - j_2 f_2;$$

следовательно, при стационарном состоянии должно быть

$$-j_1 f_1 + j_2 f_2 = \frac{j'^2 f ds}{l'}.$$

Но по теореме Тейлора, если ограничиться линейными членами,

$$j_2 f_2 = j_1 f_1 + \frac{d}{ds}(j'f) ds;$$

следовательно, окончательно:

$$\frac{d}{ds}(j'f) = \frac{j'^2 f}{l'}. \quad (176)$$

Далее, если l означает теплопроводность, то:

$$j = -l \frac{d\theta}{ds}, \quad (177)$$

и такое же соотношение существует между электрическим током j и потенциалом φ :

$$j' = -l' \frac{d\varphi}{ds}, \quad (178)$$

так что оба наши уравнения (175) и (176) переходят в следующие:

$$-l' f \frac{d\varphi}{ds} = c, \quad (179)$$

$$-\frac{d}{ds} \left[l' f \frac{d\varphi}{ds} \right] = l' f \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2, \quad (180)$$

а последнее при подстановке равенства (179) принимает, наконец, следующий вид:

$$\frac{d}{ds} \left[l f \frac{d\vartheta}{ds} \right] = c \frac{d\varphi}{ds}. \quad (181)$$

Последнее интегрируется просто:

$$l f \frac{d\vartheta}{ds} = c\varphi + C;$$

а если это разделить на равенство (179) и ввести новую константу A , то, наконец, будет

$$-\frac{l}{l'} \frac{d\vartheta}{d\varphi} = \varphi + A.$$

Проинтегрировав и введя вторую константу B , получим уравнение:

$$-\frac{l}{l'} \vartheta = \frac{1}{2} \varphi^2 + A\varphi + B, \quad (182)$$

которое представляет соотношение между ϑ и φ при стационарном состоянии. Константы A и B можно исключить, если применить уравнение к трем поперечным сечениям a , b , c . Тогда получается:

$$\begin{aligned} -\frac{l}{l'} \vartheta_a &= \frac{1}{2} \varphi_a^2 + A\varphi_a + B, \\ -\frac{l}{l'} \vartheta_b &= \frac{1}{2} \varphi_b^2 + A\varphi_b + B, \\ -\frac{l}{l'} \vartheta_c &= \frac{1}{2} \varphi_c^2 + A\varphi_c + B, \end{aligned}$$

а при вычитании попарно одного из другого:

$$\begin{aligned} \frac{l}{l'} (\vartheta_a - \vartheta_b) &= \frac{1}{2} (\varphi_b^2 - \varphi_a^2) + A(\varphi_b - \varphi_a), \\ \frac{l}{l'} (\vartheta_a - \vartheta_c) &= \frac{1}{2} (\varphi_c^2 - \varphi_a^2) + A(\varphi_c - \varphi_a), \end{aligned}$$

или

$$\frac{2 \frac{l}{l'} (\vartheta_a - \vartheta_b) - (\varphi_b^2 - \varphi_a^2)}{2 \frac{l}{l'} (\vartheta_a - \vartheta_c) - (\varphi_c^2 - \varphi_a^2)} = \frac{\varphi_b - \varphi_a}{\varphi_c - \varphi_a},$$

и из этого, наконец,

$$\frac{l}{l'} = \frac{1}{2} \frac{(\varphi_a - \varphi_b)(\varphi_b - \varphi_c)(\varphi_c - \varphi_a)}{\vartheta_a(\varphi_b - \varphi_c) + \vartheta_b(\varphi_c - \varphi_a) + \vartheta_c(\varphi_a - \varphi_b)}. \quad (183)$$

Следовательно, если наблюдать в трех местах того же стержня связанные между собой значения ϑ и φ , то уравнение (183) дает отношение теплопроводности к электропроводности. Так как последнюю можно

определить очень точно, то тем самым определяется и l . Измерения по этому способу были произведены Егером (Jäger) и Диссельгорстом (Diesselhorst); в следующем параграфе мы рассмотрим их подробнее.

17. Размерности; результаты измерений.

Уже во втором параграфе мы упомянули, что мы не в состоянии привести единицы «калория» и «градус» к абсолютной мере, т. е. к единицам массы, длины и времени. Поэтому мы должны были выразить удельную теплоемкость в таблице в § 2 в единицах $\left(\frac{\text{кал}}{\text{г. град}}\right)$. Теперь рассмотрим размерности теплопроводности и температурной проводимости.

При определении размерности теплопроводности нам лучше всего исходить из уравнения (26) или (27). Если напишем его в прямых скобках, чтобы обозначить, что оно здесь должно считаться уравнением размерности, то получим:

$$[l] = \frac{[j_x]}{\left[\frac{d\vartheta}{dx}\right]}.$$

Так как j , по определению, обозначает количество тепла, проходящее в 1 сек. через единицу поверхности, то

$$[j] = \frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \text{сек}},$$

и так как

$$\left[\frac{d\vartheta}{dx}\right] = \frac{\text{град}}{\text{см}},$$

то для размерности l имеем:

$$[l] = \left[\frac{\text{кал см}}{\text{см}^2 \text{град сек}}\right] = \left[\frac{\text{кал}}{\text{см сек град}}\right]. \quad (184)$$

Так как в l также входят калории и градусы, то приведение l к абсолютным единицам невозможно.

Напротив, иначе обстоит в этом отношении с температурной проводимостью k^2 . Последнюю мы определяем лучше всего из уравнения (31):

$$[k^2] = \frac{\left[\frac{\partial\vartheta}{\partial t}\right]}{[\Delta\vartheta]},$$

т. е.

$$[k^2] = \left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}\right]; \quad (185)$$

следовательно, k^2 имеет размерность поверхности, разделенной на время, что можно выразить в абсолютной системе.

Следующая таблица содержит величины теплопроводности для некоторых важнейших веществ; приводить величины k^2 не требуется, так как

их легко вычислить из l при помощи плотности ϵ и удельной теплоемкости C . Измерения для металлов произведены большей частью Егером и Диссельгорстом по способу Кольрауша.

Вещество	$l \frac{\text{кал}}{\text{см сек град}}$	Вещество	$l \frac{\text{кал}}{\text{см сек град}}$
Ag	1,006	Базальт	$520 \cdot 10^{-5}$
Cu	0,8915	Цемент портландский	$71 \cdot 10^{-5}$
Au	0,7003	Эбонит	$37 \cdot 10^{-5}$
Al	0,4804	Фланель	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Zn	0,2653	Лед	$220 \cdot 10^{-5}$
Cd	0,2216	Мрамор	$540 \cdot 10^{-5}$
Pd	0,1683	Кварц	$1600 \cdot 10^{-5}$
Pt	0,1664	Каменная соль	$1400 \cdot 10^{-5}$
Fe	0,1436	Кронглас	$180 \cdot 10^{-5}$
Pb	0,0827	Флинтглас	$140 \cdot 10^{-5}$
Bi	0,0194		
Hg	0,0177	Этиловый алкоголь	$43 \cdot 10^{-5}$
Сталь	0,10	Метиловый алкоголь	$48 \cdot 10^{-5}$
Марганцевая сталь	0,03	Вода	$140 \cdot 10^{-5}$
Константан	0,054	Глицерин	$68 \cdot 10^{-5}$
Манганин	0,052	Воздух	$5,7 \cdot 10^{-5}$
		Аргон	$3,9 \cdot 10^{-5}$
		O ₂	$5,6 \cdot 10^{-5}$
		He	$34 \cdot 10^{-5}$
		H ₂	$32 \cdot 10^{-5}$
		N ₂	$5,2 \cdot 10^{-5}$

Первое начало теории теплоты.

18. Принцип сохранения энергии в механике.

До сих пор мы придерживались гипотезы, что теплота является веществом, которое нельзя ни создать ни уничтожить. С этой гипотезой совместимы явления теплопроводности, но с нею не связывается вся совокупность известных нам фактов; последние, напротив, приводят нас к заключению, что теплота представляет новую форму энергии.

Чтобы выяснить основную мысль этого открытия, бросим прежде всего взгляд на значение принципа энергии в механике.

Представим себе прежде всего свободную, лишенную действия внешних сил, совершенно замкнутую систему, состоящую, например, из n материальных точек. Сила, действующая на любую из них (m_v), может происходить только от остальных ($n - 1$) точек, следовательно, зависеть только от их массы и относительных расстояний от рассматриваемой v -й точки. Известно, что при таком предположении компоненты силы, действующей на любую массу m_v (с координатами x_v, y_v, z_v), можно представить как взятые со знаком минус частные производные по x_v, y_v, z_v от некоторой функции Φ , зависящей только от координат $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$. Следовательно, если X_v, Y_v, Z_v означают компоненты силы, действующей на v -ю точку, то:

$$\left. \begin{aligned} X_v &= -\frac{\partial \Phi}{\partial x_v}, \\ Y_v &= -\frac{\partial \Phi}{\partial y_v}, \\ Z_v &= -\frac{\partial \Phi}{\partial z_v}, \end{aligned} \right\} \quad (v = 1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

Величину Φ называют потенциальной энергией системы. Если теперь составим уравнения движения для всех точек системы, причем введем по принципу Даламбера силы инерции $-m_v \frac{d^2 x_v}{dt^2}, \dots$ и сумму приравняем нулю, то, принимая во внимание уравнение (1), будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} m_v \frac{d^2 x_v}{dt^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_v} &= 0, \\ m_v \frac{d^2 y_v}{dt^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial y_v} &= 0, \\ m_v \frac{d^2 z_v}{dt^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial z_v} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Умножим эти уравнения соответственно на $\frac{dx_\nu}{dt}$, $\frac{dy_\nu}{dt}$ и $\frac{dz_\nu}{dt}$, сложим и суммируем по всей системе, т. е. допустим, что индекс ν изменяется от 1 до n . Таким образом получается уравнение

$$\sum_{\nu}^{1, n} m_{\nu} \{ \ddot{x}_{\nu} \dot{x}_{\nu} + \ddot{y}_{\nu} \dot{y}_{\nu} + \ddot{z}_{\nu} \dot{z}_{\nu} \} + \sum_{\nu}^{1, n} \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial x_{\nu}} \dot{x}_{\nu} + \frac{\partial \Phi}{\partial y_{\nu}} \dot{y}_{\nu} + \frac{\partial \Phi}{\partial z_{\nu}} \dot{z}_{\nu} \right\} = 0,$$

или после известных преобразований:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \sum_{\nu}^{1, n} m_{\nu} (\dot{x}_{\nu}^2 + \dot{y}_{\nu}^2 + \dot{z}_{\nu}^2) + \Phi \right] = 0;$$

но так как величина

$$\frac{1}{2} \sum_{\nu}^{1, n} m_{\nu} (\dot{x}_{\nu}^2 + \dot{y}_{\nu}^2 + \dot{z}_{\nu}^2),$$

очевидно, представляет всю кинетическую энергию L , то имеем:

$$L + \Phi = \text{const.} \quad (3)$$

Полагая сумму $L + \Phi = E^{(m)}$ ¹, имеем давно известный нам закон, что при чисто механических задачах энергия $E^{(m)}$ замкнутой системы остается постоянной и что, следовательно, ее изменение равно нулю:

$$\left. \begin{array}{l} \text{или} \\ \text{или} \end{array} \right\} \begin{array}{l} E^{(m)} = \text{const}, \\ E_2^{(m)} - E_1^{(m)} = 0, \\ dE^{(m)} = 0. \end{array} \quad (4)$$

Это закон сохранения энергии в механике.

Мы можем распространить его на незамкнутые системы, в которых кроме сил $X_{\nu} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_{\nu}}$ действуют также другие, которые обозначим посредством верхнего индекса a и которые можно назвать внешними силами. В таком случае уравнения (2) должны быть заменены следующими уравнениями движения:

$$\left. \begin{array}{l} m_{\nu} \ddot{x}_{\nu} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_{\nu}} = X_{\nu}^a, \\ m_{\nu} \ddot{y}_{\nu} + \frac{\partial \Phi}{\partial y_{\nu}} = Y_{\nu}^a, \\ m_{\nu} \ddot{z}_{\nu} + \frac{\partial \Phi}{\partial z_{\nu}} = Z_{\nu}^a, \end{array} \right\} (\nu = 1, 2, \dots, n). \quad (5)$$

¹ Индекс m должен обозначать механическую энергию.

Если последние опять умножить на \dot{x}_v , \dot{y}_v , \dot{z}_v , сложить и просуммировать по всей системе, то левая сторона примет вид уравнения (2), а справа появится член:

$$\sum_{v=1, n} \{X_v^a \dot{x}_v + Y_v^a \dot{y}_v + Z_v^a \dot{z}_v\},$$

так что в результате получим:

$$\frac{dE^{(m)}}{dt} = \sum_{v=1, n} \{X_v^a \dot{x}_v + Y_v^a \dot{y}_v + Z_v^a \dot{z}_v\}. \quad (6)$$

При этом правая сторона приведенного равенства означает по основным положениям механики работу внешних сил в единицу времени, или, короче, «внешнюю работу» в единицу времени, которую обозначим через $\frac{dA}{dt}$. Теперь уравнение (6) примет следующий вид:

$$\frac{dE^{(m)}}{dt} = \frac{dA}{dt},$$

откуда, взяв интеграл по времени, получим:

$$E_2^{(m)} - E_1^{(m)} = A_{12}. \quad (7)$$

При этом $E_2^{(m)}$ означает энергию во время t_2 или также энергию системы в положении (2), в котором система находилась во время t_2 ; $E_1^{(m)}$ имеет соответствующее значение; A_{12} означает при этом внешнюю работу, которая должна быть выполнена для приведения системы из положения (1) в положение (2). Это уравнение мы называем *расширенным законом сохранения энергии*, расширенным в том смысле, что мы формулировали его для *несвободной* системы. Этот закон можно выразить словами: *приращение энергии механической системы равно работе, произведенной внешними силами*. Но всякую несвободную систему можно сделать свободной, включив в нее точки, от которых исходят внешние силы \mathfrak{R}^a . Поэтому закон сохранения механической энергии всегда можно привести к виду (4), надлежащим образом ограничивая систему. Из этого следует, что в чистой механике работа A_{12} , необходимая для приведения системы из положения (1) в положение (2), *зависит только от положения (1) и от положения (2), но не от «пути», т. е. способа*, по которому система переходит от начального положения к конечному. Поэтому из уравнения (7) следует, что *энергия $E^{(m)}$ также зависит только от состояния системы в данный момент; следовательно, $E^{(m)}$ представляет однозначную функцию величин, определяющих систему, т. е. координат последней*.

Дело обстоит иначе, если надо принимать во внимание кроме сил движущих еще и другие силы, например силы трения, которые пропорциональны скорости и направлены прямо противоположно ей. До-

пустим, например, что на ν -ю точку действует еще сила трения с компонентами — kx_ν , — ky_ν , — kz_ν , где положительная величина k представляет так называемый «коэффициент трения». В таком случае уравнения напишутся следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} m_\nu \ddot{x}_\nu + \frac{\partial \Phi}{\partial x_\nu} &= -k \dot{x}_\nu, \\ m_\nu \ddot{y}_\nu + \frac{\partial \Phi}{\partial y_\nu} &= -k \dot{y}_\nu, \\ m_\nu \ddot{z}_\nu + \frac{\partial \Phi}{\partial z_\nu} &= -k \dot{z}_\nu. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Заметим, что эти уравнения относятся к *свободной системе*, на которую не действуют *никакие* внешние силы \mathfrak{R}_ν^a . Если мы, как и раньше, умножим эти уравнения поочередно на \dot{x}_ν , \dot{y}_ν , \dot{z}_ν и поступим вообще совершенно так, как раньше, то слева останется все по-старому, справа же появится выражение:

$$-k \sum_{\nu}^{1, n} (\dot{x}_\nu^2 + \dot{y}_\nu^2 + \dot{z}_\nu^2);$$

следовательно, если обозначим через \mathfrak{C}_ν скорость ν -й точки, получим:

$$\frac{dE^{(m)}}{dt} = -k \sum_{\nu}^{1, n} \mathfrak{C}_\nu^2. \quad (9)$$

Так как правая сторона уравнения отрицательна по существу, *то следует, что при наличии сил трения механическая энергия $E^{(m)}$ свободной системы непрерывно убывает.*

19. Теплота как новая форма энергии [Ю. Р. Майер (J. R. Mayer), Джоуль (Joule), Гельмгольц (Helmholtz)].

Закон сохранения энергии, который мы выразили уравнением (4), по видимому, должен ограничиваться чисто механическими процессами, если не окажется еще новой формы энергии, приращение которой компенсировало бы убыль чисто механической энергии, вызванную трением. Этот вопрос можно разрешить только экспериментальным путем.

Замечено, что при наличии трения (т. е. когда чисто механическая энергия убывает) неизбежно появляется теплота, причем опыт показывает, что эта теплота, очевидно, возникает вновь вследствие процесса трения, т. е. в результате работы сил трения. Это обстоятельство противоречит взгляду, что теплота представляет неразрушаемое и несоздаваемое вещество.

Румфорд (Rumford) сделал на мюнхенском пушечном заводе в 1798 г. следующее наблюдение. Во время высверливания канала орудия послед-

нее находилось под водой; возникало столько теплоты, что можно было ею довести воду до кипения. Откуда происходит эта теплота? Уже Румфорд высказывал мысль, что она должна возникать заново вследствие трения и, очевидно, может быть вызвана в любом количестве, если процесс трения будет продолжаться достаточно долго. Однако на это можно сделать следующее возражение: при сверлении массивный кусок металла превращается в металлический порошок, поэтому нельзя ли предположить, что, быть может, этот порошок обладает гораздо меньшей удельной теплоемкостью, чем массивный кусок металла? Если массивный металл имеет удельную теплоемкость c и температуру ϑ , то содержащееся в нем количество теплоты согласно определению теплопроводности [Введение, уравнение (1)] на грамм, очевидно, равно $c\vartheta$; если бы металл в порошкообразном состоянии имел теплоемкость, например, только $\frac{c}{10}$, то по материальной теории тепла, т. е. из закона *постоянства* количества теплоты, температура порошка получилась бы 10ϑ . Таким образом повышение температуры можно было бы объяснить и на основании этого соображения. Однако, во-первых, можно показать, что удельная теплоемкость превращенного в порошок металла не отличается от теплоемкости массивного металла, а во-вторых, Деви (Davy) произвел еще более убедительный опыт. Он тер друг о друга два куска льда, в результате чего определенное количество льда превратилось в воду той же температуры, что эквивалентно появлению определенного количества теплоты, так как для плавления 1 г льда требуется 80 кал. Здесь нельзя возразить, что удельная теплоемкость воды меньше, чем льда; напротив, удельная теплоемкость льда составляет почти 0,53, а воды — 1; следовательно, теплоемкость воды почти вдвое больше.

Таким образом неизбежен вывод, что теплота возникает вследствие трения или, говоря в более общей форме, что теплота возникает при затрате работы. Этот вывод уничтожил материальную теорию теплоты.

Итак, что же такое теплота? Так как теплота может возникнуть вследствие работы, то напрашивается мысль, что теплота есть форма энергии. Если это так, то мы должны ожидать, что *определенная работа при превращении в теплоту образует всякий раз совершенно определенное количество теплоты*, причем должно быть совершенно безразлично, каким образом происходит превращение работы в теплоту. Оно не должно зависеть ни от рода выбранного процесса, ни от физической и химической природы употребленных при этом веществ. Другими словами, между количеством теплоты в калориях и израсходованной на ее образование работой, измеренной в эргах, должно существовать постоянное соотношение: *калория должна представлять определенную величину энергии в эргах*. Так ли это на самом деле?

Тщательными опытами, произведенными в 1842—1850 гг., Джоуль (J. P. Joule), действительно, представил доказательство этого. В одном из его опытов ход рассуждения таков. Масса M , поднятая на высоту h , обладает энергией Mgh эргов. При опускании этой массы сила тяжести произведет работу, которая превратится в теплоту следующим образом. Падающая масса двигает колесо с лопастями, которое с большим трением вращается в жидкости. При падении массы M на землю ее энер-

гия исчезает и вместо нее в жидкости появляется теплота. Если известны масса m и удельная теплоемкость жидкости c , а измеренное повышение температуры жидкости составляет $\Delta\vartheta$, то введенное в жидкость количество теплоты равно $mc\Delta\vartheta$ калорий. Теперь составим отношение $\frac{Mgh}{mc\Delta\vartheta}$, которое должно быть величиной *постоянной и не должно зависеть от условий опыта*, если теплота является энергией. Измеряя энергию в *кгм*, а теплоту в *кг-кал*, Джоуль нашел из своих многочисленных опытов следующее среднее значение:

$$1 \text{ кал} = 426 \text{ кгм.}$$

Этот результат в дальнейшем был подтвержден многочисленными более новыми исследованиями. В настоящее время, вероятно, самым правильным следует считать значение (для местности средней географической широты):

$$1 \text{ кг-кал} = 427 \text{ кгм или}$$

$$1 \text{ г-кал} = 427 \text{ гм.}$$

При переводе граммаметра в эрги надо число 427 умножить на $981 \cdot 10^3$. В таком случае получается:

$$1 \text{ г-кал} = 4,186 \cdot 10^7 \text{ эргов, или кругло:}$$

$$1 \text{ г-кал} = 4,19 \cdot 10^7 \text{ эргов.}$$

При этом под калорией подразумевается калория комнатной температуры, между $14,5$ и $15,5^\circ \text{C}$.

В § 22 мы увидим, что в термодинамике преимущественно рассматривается работа, производимая давлением, которое изменяет данный объем. Измеряя давление в атмосферах, а объем в литрах, получают как единицу работы так называемые *литро-атмосферы* вместо эргов. Такой выбор единицы работы применяется в особенности в физической химии. Мы укажем здесь поэтому, как переводятся *эрги в литро-атмосферы*, и эти последние в граммкалории. Очевидно, между ними существуют следующие соотношения:

$$\begin{aligned} 1 [\text{литр}] \cdot [\text{атмосфера}] &= 1000 [\text{см}^3] \cdot 76 \cdot 13,6 \cdot 981 \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \right]^1 = \\ &= 1,01 \cdot 10^9 \text{ эргов,} \end{aligned}$$

а так как 1 *кал* равна $4,19 \cdot 10^7$ эргов, то находим далее:

$$1 \text{ л-ат} = \frac{1,01 \cdot 10^9}{4,19 \cdot 10^7} \text{ кал} = 24,1 \text{ кал,}$$

откуда, наоборот, следует, что

$$1 \text{ кал} = \frac{1}{24,1} \text{ л-ат} = 0,0415 \text{ л-ат.}$$

¹ Так как давление одной атмосферы равно давлению ртутного столба высотой в 76 см (уд. вес = $13,6$), следовательно, оно равно $76 \cdot 13,6 \cdot 981 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$, как указано выше.

Множитель, на который надо умножить калории, чтобы получить механические единицы, например эрги, называется *механическим эквивалентом теплоты*. Существование такого числа является необходимым следствием того, что теплота есть вид энергии.

Джоуль не был первым, кто предположил, что теплота может быть видом энергии. Приоритет этой мысли принадлежит швабскому врачу Юлиусу Роберту Майеру (Julius Robert Mayer), который высказал ее в совершенно ясной форме уже в 1842 г. Он же заключил, что в случае справедливости этого взгляда должно существовать постоянное соотношение между работой и теплотой, независимое от всех условий опыта, т. е. механический эквивалент теплоты. Он даже вычислил его из опытов Гей-Люссака (Gay-Lussac) по способу, безукоризненному в теоретическом отношении, который лишь потому привел к неточному значению механического эквивалента, что численные данные Гей-Люссака были недостаточно точны. Только поэтому ему не принадлежит также приоритет в численном установлении теплового эквивалента. О способе вычисления, который применил Майер, мы скажем позже.

Каково же значение открытия, что теплота есть форма энергии? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим прежде всего смысл закона сохранения энергии в применении к чистой механике. Там говорится, что нельзя увеличить количество энергии чисто механическим путем, при помощи машины, как бы она ни была искусно устроена. Таким образом невозможно построить такую машину, которая чисто механическим путем доставляла бы больше энергии, чем ей было сообщено. Если бы такая машина была возможна, то мы могли бы использовать прирост энергии, снова вкладывая его в машину и т. д. Такую машину, которая могла бы непрерывно производить энергию или работу из ничего, называли (не совсем удачно) «*perpetuum mobile*». Подобная машина представляла бы для человека необычайную выгоду (в чисто материальном отношении), так как она производила бы работу без издержек. Покуда принцип сохранения энергии ограничивался одними только механическими процессами, могло казаться, что не исключена возможность устройства *perpetuum mobile*, основанного на иных, не механических, явлениях природы, например тепловых; выгода для человечества осталась бы, конечно, такой же. Но когда стало известно, что теплота представляет форму энергии, то тем самым выяснилось, что *perpetuum mobile не может быть осуществлено* также никакими тепловыми машинами.

Возможно ли оно вообще? Опыт говорит против этого. Так постепенно сложилось убеждение, что никакими существующими на свете средствами невозможно ни создать энергию, ни уничтожить ее. В ясной форме первым это высказал Майер, и наконец, в своей работе «О сохранении силы» в 1847 г. Гельмгольц систематически приложил закон сохранения энергии в этой наиболее общей его формулировке ко всем видам явлений природы.

Итак, в самой общей трактовке закон сохранения энергии приводит к следующему выводу:

Пусть дана замкнутая система, в которой могут происходить любые процессы (механические, электрические, тепловые, химические). Пусть не существует иного способа изменения полного количества

энергии E этой системы, кроме одного: введения работы или ее эквивалента извне. В таком случае приращение энергии равно сумме введенного извне количества работы или ее эквивалента; понятие эквивалента взято здесь в самом широком смысле, т. е. включает и введенную извне теплоту.

Как упомянуто, Гельмгольц применил это положение ко всем областям физики и показал, что оно не находится в противоречии ни с какими данными знания и дает много новых выводов.

20. Первое начало теории теплоты.

Приложим принцип сохранения энергии в общем виде к теории тепла. Для этого нам надо лишь выразить, что вводимая в систему извне теплота \bar{Q} и производимая извне над системой работа \bar{A} идут на увеличение полной энергии E . Следовательно, если до введения теплоты и производства работы энергия системы была E_1 , а после того E_2 , то по принципу сохранения энергии должно существовать уравнение:

$$E_2 - E_1 = J \cdot \bar{Q} + \bar{A}, \quad (10)$$

причем $J\bar{Q}$ представляет приведенное к эргам количество теплоты, т. е. J является механическим эквивалентом теплоты. Отныне мы будем вообще измерять количество теплоты непосредственно в механических единицах, т. е. в эргах, и обозначать измеренное таким образом количество теплоты буквою Q . В таком случае в нашем уравнении (10) отпадает множитель J и мы имеем более простое уравнение:

$$E_2 - E_1 = \bar{Q} + \bar{A}. \quad (10a)$$

Если $\bar{Q} = 0$, наше уравнение перейдет в обыкновенное уравнение энергии механики, как и должно быть.

В уравнении (10) или (10a) E означает полную энергию системы; следовательно, в E , во всяком случае, помимо прочих видов энергии, содержится кинетическая энергия L системы, равно как и потенциальная энергия $\Phi^{(a)}$, поступающая в систему вследствие действия внешних консервативных сил, например силы тяжести. Индекс a должен как раз указывать на то, что в E кроме $\Phi^{(a)}$ может содержаться еще другая потенциальная энергия, например упругая потенциальная энергия, происходящая от внутреннего свойства системы и которую можно в случае надобности обозначить хотя бы через $\Phi^{(i)}$ (индекс i указывает на внутреннюю потенциальную энергию). Но нам этого сейчас не нужно, и мы лишь отметим, что в E вообще непременно должны содержаться слагаемые L и $\Phi^{(a)}$.

Работу \bar{A} , которая будет введена в систему извне, можно теперь разделить на три части, которые обозначим \bar{A}_1 , \bar{A}_2 и \bar{A}_3 . Под \bar{A}_1 будем подразумевать работу внешних консервативных сил, изменяющих кине-

тическую и внешнюю потенциальную энергию системы соответственно чисто механическому уравнению:

$$\bar{A}_1 = (L_2 + \Phi_2^{(a)}) - (L_1 + \Phi_1^{(a)}).$$

Под \bar{A}_2 будем понимать работу возможных сил трения, которые со своей стороны также могут возбудить количество теплоты \bar{Q} :

$$\bar{A}_2 = \bar{Q}.$$

Наконец, под \bar{A}_3 мы будем понимать все остальные составные части внешней работы A . Таким образом получаем вместо (10а) более подробное уравнение:

$$E_2 - E_1 = \bar{Q} + \bar{A}_1 + \bar{A}_2 + \bar{A}_3. \quad (10b)$$

Подставив сюда значения \bar{A}_1 и \bar{A}_2 , будем иметь:

$$E_2 - E_1 = (\bar{Q} + \bar{Q}) + (L_2 + \Phi_2^{(a)}) - (L_1 + \Phi_1^{(a)}) + \bar{A}_3.$$

Иначе это уравнение можно переписать так, если принять $\bar{Q} + \bar{Q} = Q$, $\bar{A}_3 = A$:

$$[E - L - \Phi^{(a)}]_2 - [E - L - \Phi^{(a)}]_1 = Q + A; \quad (11)$$

Q означает, таким образом, общее доставляемое количество теплоты независимо от того, будет ли оно поступать из запасов теплоты или вследствие действия силы трения.

Если теперь ввести обозначение

$$E - L - \Phi^{(a)} \equiv U, \quad (12)$$

то U представит часть полной энергии, зависящую только от внутреннего состояния системы, т. е. от ее координат. Пользуясь удачной терминологией В. Томсона, будем называть поэтому U внутренней энергией системы; как видно, U представляет непосредственное обобщение понятия внутренней потенциальной энергии $\Phi^{(a)}$ механики, примером чего является упомянутая уже выше упругая потенциальная энергия.

При этом совершенно безразлично, из каких отдельных составных частей состоит в данном случае внутренняя энергия, или энергия U , как мы будем кратко ее обозначать там, где это не вызовет недоразумения. Достаточно знать, что U есть функция, зависящая только от состояния системы в данное мгновение и которая, следовательно, может изменяться только от введения в систему извне теплоты Q и работы A . Пользуясь обозначением (12), получим из уравнения (11):

$$U_2 - U_1 = Q + A. \quad (13)$$

Мы можем выразить это уравнение (13) и для бесконечно малого изменения состояния. Если введем в систему, обладающую внутренней энергией U , бесконечно малое количество теплоты $d'Q$ и бесконечно малое количество работы $d'A$, то из уравнения (13) следует:

$$dU = d'Q + d'A. \quad (14)$$

При этом dU , изменение внутренней энергии, происшедшее от введения теплоты и работы, есть *полный дифференциал* функции U , которая — еще раз подчеркиваем — зависит только от состояния системы в данный момент, но не от способа или пути, каким система приведена в данное состояние. Знаки дифференциала в $d'Q$ и $d'A$ написаны со штрихом у буквы d для обозначения, что ни $d'Q$, ни $d'A$ сам по себе *не есть полный дифференциал*. Это значит, что количество теплоты Q , требуемое для приведения системы из одного состояния (1) в другое (2), не есть какая-то определенная величина, зависящая только от начала и конца процесса, но что это количество зависит от способа, каким этот процесс совершается или, короче, от пути, проходимого системой. Точно так же обстоит с работой; вообще она также не определяется однозначно началом и концом процесса, но зависит от специального способа, которым из состояния (1) образовалось состояние (2). Чтобы выразить это достаточно ясно, мы пишем $d'Q$ и $d'A$, а не dQ и dA . Напротив, сумма $Q + A$ согласно уравнению (13) есть величина, зависящая только от конца (2) и начала (1) процесса, так как $Q + A$ равно $U_2 - U_1$, т. е. изменению однозначной функции U координат; или, другими словами, *в то время как $d'Q$ и $d'A$ в отдельности отнюдь не являются полными дифференциалами, их сумма $d'Q + d'A$ равна полному дифференциалу от U , однозначной функции координат системы*. При этом понятие «координата» надо понимать в смысле «общей координаты» механики: всякая величина, могущая однозначно характеризовать состояние системы, называется координатой. Таким образом мы можем по примеру Рудольфа Клаузиуса сказать: *Первое начало теории тепла* — так мы называем принцип сохранения энергии, формулированный в уравнениях (13) и (14) — *учит, что сумма бесконечно малой работы и бесконечно малой теплоты представляет полный дифференциал некоторой функции, именно внутренней энергии U* . На математических критериях, позволяющих отличать полные дифференциалы от неполных дифференциалов, основана возможность применять анализ к первому началу теории тепла.

Для большей ясности допустим, что состояние рассматриваемой системы определяется кроме температуры ϑ , которую мы будем выделять, еще и n координатами, которые назовем $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Полный дифференциал $U(\vartheta, x_1, \dots, x_n)$, очевидно, равен

$$\left. \begin{aligned} dU &= \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \\ &= \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_{1, n} \frac{\partial U}{\partial x_v} dx_v, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

и при этом должны существовать соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \partial x_\lambda} &= \frac{\partial^2 U}{\partial x_\lambda \partial \vartheta}; \quad (\lambda = 1, 2, \dots, n); \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_\lambda \partial x_\mu} &= \frac{\partial^2 U}{\partial x_\mu \partial x_\lambda}; \quad (\lambda \neq \mu; \lambda, \mu = 1, 2, \dots, n). \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Эти условия выражают то, что дифференциальное выражение (15) с $(n+1)$ переменными есть полный дифференциал.

$d'Q$ и $d'A$ можно равным образом представить как линейные однородные функции от $d\vartheta, dx_1, \dots, dx_n$; у $d'A$ имеется та особенность, что вследствие чисто механической природы его не появляется члена с $d\vartheta$. Если обозначим X_ν общую составляющую силы, стремящуюся изменить координаты x_ν , то согласно общим положениям механики можно написать:

$$d'A = - \sum_{\nu}^{1, n} X_\nu dx_\nu.$$

При этом мы выбрали знак, обратный тому, какой принят в механике. Величины X_ν в этом обозначении выражают силы, *которые стремятся уменьшить соответствующие координаты x_ν* , тогда как в механике обычно рассматриваются силы, *увеличивающие* координату. Но это различие во всех отношениях несущественно, и такой способ написания лучше подходит, чем обратный, к тому наиболее важному и наиболее частому случаю в термодинамике, когда единственной силой является внешнее давление p . Следовательно, мы можем во всяком случае писать $d'Q$ и $d'A$ так:

$$\left. \begin{aligned} d'Q &= Q_0 d\vartheta + Q_1 dx_1 + Q_2 dx_2 + \dots + Q_n dx_n, \\ d'A &= -X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Но так как оба они не полные дифференциалы, то не могут быть справедливы такие равенства:

$$\frac{\partial Q_0}{\partial x_\lambda} = \frac{\partial Q_\lambda}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial Q_\lambda}{\partial x_\mu} = \frac{\partial Q_\mu}{\partial x_\lambda} \quad \text{и} \quad \frac{\partial X_\lambda}{\partial x_\mu} = \frac{\partial X_\mu}{\partial x_\lambda};$$

напротив того, в общем случае имеют место неравенства:

$$\frac{\partial Q_0}{\partial x_\lambda} \neq \frac{\partial Q_\lambda}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial Q_\lambda}{\partial x_\mu} \neq \frac{\partial Q_\mu}{\partial x_\lambda}, \quad \frac{\partial X_\lambda}{\partial x_\mu} \neq \frac{\partial X_\mu}{\partial x_\lambda}.$$

Подставляя в уравнение (14) дифференциальные выражения (15) и (17), получим:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \\ & = Q_0 d\vartheta + (Q_1 - X_1) dx_1 + \dots + (Q_n - X_n) dx_n, \end{aligned}$$

а так как $d\vartheta, dx_1, dx_2, \dots, dx_n$ совершенно произвольны и независимы друг от друга, то это уравнение, формулирующее первое начало, распадается на $(n+1)$ частных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} &= Q_0, \\ \frac{\partial U}{\partial x_1} &= Q_1 - X_1, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial U}{\partial x_n} &= Q_n - X_n. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Теперь согласно соотношениям (16), выражающим, что dU есть полный дифференциал, мы можем вывести из уравнений (18) следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial Q_0}{\partial x_\lambda} &= \frac{\partial(Q_\lambda - X_\lambda)}{\partial \vartheta}; \quad (\lambda = 1, 2, \dots, n); \\ \frac{\partial(Q_\lambda - X_\lambda)}{\partial x_\mu} &= \frac{\partial(Q_\mu - X_\mu)}{\partial x_\lambda}; \quad (\lambda \neq \mu; \quad \lambda, \mu = 1, 2, \dots, n). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Таким образом здесь даны $\frac{n(n+1)}{2}$ соотношения между $(2n+1)$ коэффициентами; это — следствие из первого начала; экспериментальное подтверждение или неподтверждение этого следствия решает вопрос правильности первого начала.

При применении первого начала мы, как уже упомянуто, будем многократно иметь дело с системой, состояние которой определяется двумя переменными (ϑ, x_1); поэтому последние формулы можно для такой системы еще специализировать. Полный дифференциал U в этом случае таков:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1, \quad (15a)$$

и существует соотношение:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial \vartheta} = \frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \partial x_1}. \quad (16a)$$

Дифференциалы работы и количество теплоты можно написать здесь так:

$$\left. \begin{aligned} d'Q &= Q_0 d\vartheta + Q_1 dx_1, \\ d'A &= -X_1 dx_1, \end{aligned} \right\} \quad (17a)$$

так что, подставляя в уравнение (14), имеем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} &= Q_0, \\ \frac{\partial U}{\partial x_1} &= Q_1 - X_1, \end{aligned} \right\} \quad (18a)$$

после чего из уравнения (16a) вытекает следующее соотношение между тремя коэффициентами Q_0 , Q_1 , X_1 :

$$\frac{\partial Q_0}{\partial x_1} = \frac{\partial(Q_1 - X_1)}{\partial \theta}; \quad (19a)$$

оно выражает как раз первое начало и должно подвергнуться экспериментальной проверке.

Чтобы проверить первое начало только что описанным способом, должны быть известны $d'Q$ и $d'A$ как функции дифференциалов $d\theta$, dx_1, \dots, dx_n , что представляет чисто экспериментальную работу.

Наряду с только что описанной возможностью применения первого начала имеется еще другое применение его. Оно, конечно, также основано на том, что значение энергии U зависит только от состояния в данный момент; следовательно, это значение энергии бывает тем же самым всякий раз, когда данное вещество снова возвращается в свое начальное состояние. Будем сообщать телу при начальном состоянии (1) и энергии в нем U_1 теплоту и работу таким образом, чтобы тело через произвольное число промежуточных состояний пришло, наконец, снова в состояние (1). В таком случае его энергия опять U_1 , следовательно, из уравнения (13) непосредственно вытекает равенство:

$$0 = Q + A. \quad (20)$$

Это значит, что при подобном процессе, который называют *круговым процессом*, сумма сообщенной работы и теплоты равна нулю. Но так как отдаваемую теплоту можно рассматривать как отрицательную или произведенную наружу работу, то можно сказать, что *при круговом процессе вся сообщенная теплота обращается в работу или вся сообщенная работа обращается в теплоту*.

Эти круговые процессы имеют величайшее значение для практики, потому что, хотя с их помощью нельзя получить работу из ничего (это запрещено именно первым началом), но можно получить работу из тепловой энергии, как это имеет место в паровых машинах и моторах. Круговые процессы имеют также величайшее значение и для теории, так как энергия не входит более в результат и, следовательно, о ней нет необходимости заботиться.

При применении первого начала мы во многих случаях сможем ограничиться рассмотрением *единицы массы* исследуемого вещества, так как внутренняя энергия U зависит от всей массы M , очевидно, только в том отношении, что она пропорциональна последней. Мы можем назвать частное $\frac{U}{M}$ *удельной энергией*, которая совершенно независима от всей массы и зависит только от внутреннего состояния вещества. Поэтому мы введем для удельной энергии особую букву, обозначая ее через u ; мы вообще выбираем для «удельных» величин, относящихся к единице массы, *маленькие буквы*, для обозначения же вели-

чин, относящихся к массе M , те же большие буквы. Таким образом уравнения (14) и (20) перепишутся:

$$du = d'q + d'a, \quad (14a)$$

$$0 = q + a, \quad (20a)$$

если q и a означают сообщенные единице массы количества теплоты и работы. При простом умножении на всю массу M эти уравнения переходят, как и должно быть, в уравнения (14) и (20).

21. Уравнение состояния; идеальные газы.

Прежде всего мы должны установить координаты, от которых зависит внутреннее состояние рассматриваемого тела. В большинстве случаев мы можем предполагать, что все тела подвергаются равномерному давлению p , действующему на их поверхность. В этом случае, как известно из теории упругости, составляющие напряжения $X_x, Y_y, Z_z, X_y, Y_x, Z_x$ в состоянии равновесия выразятся следующим образом:

$$X_x = Y_y = Z_z = p; \quad X_y = Y_x = Z_x = 0,$$

т. е. внутреннее состояние тела зависит вместо обычных шести величин только от одной, именно от внутреннего давления, которое *при состоянии равновесия равно внешнему давлению*. Внутреннее давление p зависит, очевидно, от внутренних свойств вещества, следовательно, от его химической природы и от температуры ϑ , но не от массы M и объема V в отдельности. Действительно, при одновременном удвоении массы и объема внутреннее состояние не изменяется; следовательно, давление может зависеть только от отношения $\frac{\text{масса}}{\text{объем}}$, т. е. от плотности ϵ . Вместо последней мы введем величину, обратную плотности, именно:

$$\frac{1}{\epsilon} = v,$$

которую называют *удельным объемом* (объем единицы массы). Если V означает объем массы M , то, очевидно,

$$V = Mv.$$

Таким образом для одного и того же вещества, т. е. при неизменяющемся химическом и физическом строении, давление может зависеть только от температуры ϑ и удельного объема v ; следовательно, для каждого вещества должно существовать уравнение вида:

$$\left. \begin{array}{l} p = f(v, \vartheta) \\ F(p, v, \vartheta) = 0. \end{array} \right\} \quad (21)$$

или

Это уравнение называют *уравнением состояния*, и его необходимо в каждом случае определять экспериментально, если не удастся вывести его теоретически из особых гипотез о строении данного вещества, что вообще не имеет места.

Таким образом, по нашему предположению, мы имеем дело вообще только с двумя переменными, о чем как о наиболее частом случае упоминали еще ранее. В качестве переменных мы можем выбрать наряду с температурой ϑ удельный объем v или давление p ; от практических соображений зависит, что именно мы выберем в каждом отдельном случае.

Наиболее простые вещества, для которых уравнение состояния удалось найти экспериментально (а при известных предположениях и теоретически, о чем скажем дальше), это — газы, стоящие далеко от точки ожигения и находящиеся под малым давлением. Типичными представителями таких газов являются водород, азот, кислород, воздух, благородные газы и из них прежде всего гелий.

Бойль (Boyle) и Мариотт (Mariotte) установили, что при постоянной температуре ϑ произведение из давления на удельный объем постоянно:

$$pv = \text{const}, \quad (22)$$

причем p и v означают два взаимно связанных значения давления и удельного объема при той же температуре ϑ . Это уравнение, названное законом Бойля-Мариотта, справедливо для всех температур, поскольку они не лежат слишком близко к температуре ожигения.

Следующий закон установил Гей-Люссак; он относится к зависимости удельного объема v при постоянном давлении p от температуры ϑ . Гей-Люссак нашел, что

$$v = v_0 (1 + \alpha \vartheta), \quad (23)$$

где v означает удельный объем при давлении p и температуре ϑ , а v_0 — удельный объем при том же давлении p и температуре 0° ; α — константа, называемая *коэффициентом объемного расширения*; этот коэффициент имеет приблизительно одно и то же значение для всех газов, а именно:

$$\alpha \approx \frac{1}{273}. \quad (24)$$

Оба закона (22) и (23) можно объединить, пользуясь следующим рассуждением. Пусть, как выше, v_0 будет объем единицы массы при давлении p_0 и температуре 0° ; пусть последняя повысится до ϑ при постоянном давлении p_0 , причем объем v_0 перейдет в v' . В таком случае согласно закону Гей-Люссака, с одной стороны, имеем равенство:

$$v' = v_0 (1 + \alpha \vartheta),$$

так как v' и v_0 относятся к тому же давлению p_0 , но при разных температурах; а затем, по закону Бойля-Мариотта, имеем также:

$$pv = p_0 v',$$

так как p , v , p_0 , v' все относятся к температуре ϑ ; таким образом, соединяя эти равенства, получим:

$$pv = p_0 v_0 (1 + a\vartheta), \quad (25)$$

или

$$pv = p_0 v_0 a \left(\frac{1}{a} + \vartheta \right).$$

Если обозначить $p_0 v_0 a$ через C , а величину $\frac{1}{a} + \vartheta$ через T , то приведенное равенство напишется следующим образом:

$$pv = CT. \quad (26)$$

Величина $T = 273 + \vartheta$ есть температура в градусах Цельсия, увеличенная на 273° ; точка $\vartheta = -273^\circ$, при которой, как видно из уравнения (25), давление газа исчезало бы (если бы уравнение до тех пор еще было действительным), называется *точкой абсолютного нуля*; отсчитываемая от этой нулевой точки температура $T = \frac{1}{a} + \vartheta$ называется *абсолютной температурой*, точнее, *абсолютной эмпирической температурой*.

Ясно, что из-за крайнего однообразия в поведении газов рекомендуется применять вместо термометров с ртутью (или другой жидкостью), какими пользуются до сих пор, термометр с *газовым наполнением*. Таким путем мы получим способ определения температур, практически гораздо более точный и захватывающий значительно большую область, чем мы имели до сих пор. Определять температуру по этому способу окажется невозможным лишь в том случае, если мы перейдем в область, в которой установленные общие законы более не действительны и проявляются индивидуальные отклонения различных газов. Способ определения температуры, в полной мере независимый от вещества, мы найдем только в третьей главе при помощи второго начала термодинамики. Пока мы будем определять температуру посредством газового термометра.

Константа C в уравнении (26) изменяется при различных газах; в этом выражается зависимость уравнения состояния от химической природы газа. Сейчас мы это установим. До сего времени мы ничего не предполагали о природе газа; более того, уравнение (26) есть закон, полученный чисто экспериментальным путем.

Мы примкнем к гипотезе, которую позднее рассмотрим подробно, именно, что газы, как все тела, состоят из мелких однородных частиц, называемых *молекулами*. Массу молекулы мы обозначим через μ ; обычно эту величину неточно называют *абсолютным молекулярным весом*, тогда как ее следовало бы называть *абсолютной массой молекулы*. Эти величины μ здесь (и в чистой химии) не имеют никакого значения, но зато имеют значение некоторые величины m , так называемые *относительные массы молекул*, обычно совершенно неточно называемые просто *молекулярными весами*. Величины m пропорциональны действительным массам молекул, причем из практических соображений множитель пропорциональности определяют так, чтобы для обык-

новенного кислорода O_2 молекулярный вес m был равен 32,00. Заметим, что величины m , т. е. величины, называемые химиками вообще молекулярным весом, можно определять химическим путем, тогда как абсолютные массы молекул μ можно получить только физическими методами.

Чтобы перейти к дальнейшему, рассмотрим некоторое количество газа m граммов, т. е. столько граммов, сколько единиц имеет так называемый (относительный) молекулярный вес. Массу в m граммов называют граммолекулой или моле́м данного вещества. Следовательно, моль O_2 есть 32,00 г O_2 . Пусть объем моля будет $V = mv$. В таком случае согласно уравнению (26), очевидно:

$$V = mv = \frac{mCT}{p}. \quad (27)$$

Теперь привлечем следующую гипотезу Авогадро (Avogadro), гласящую: *равные объемы любых газов содержат при одинаковом давлении и одинаковой температуре одинаковое число молекул*. Но граммолекула любого газа имеет постоянно одно и то же число молекул, как показывает следующее соображение.

Пусть, например, μ_{H_2} , μ_{O_2} , μ_{He} будут истинные массы молекул трех газов — H_2 , O_2 , He . В таком случае химические «молекулярные веса» этих газов равны:

$$m_{H_2} = k\mu_{H_2}; \quad m_{O_2} = k\mu_{O_2}; \quad m_{He} = k\mu_{He},$$

причем множитель пропорциональности k определяется так, чтобы $m_{O_2} = 32$, т. е. $k = \frac{32}{\mu_{O_2}}$.

Молекулярные веса названных газов поэтому равны:

$$m_{H_2} = \frac{32\mu_{H_2}}{\mu_{O_2}}; \quad m_{O_2} = 32; \quad m_{He} = \frac{32\mu_{He}}{\mu_{O_2}}.$$

Рассмотрим теперь каждый из трех газов. Если N_{H_2} , N_{O_2} , N_{He} есть число молекул в моле, то, очевидно, $N_{H_2} \cdot \mu_{H_2} = m_{H_2}$ есть масса одного моля H_2 и т. д. Следовательно,

$$N_{H_2}\mu_{H_2} = m_{H_2}; \quad N_{O_2}\mu_{O_2} = m_{O_2}; \quad N_{He}\mu_{He} = m_{He};$$

таким образом

$$N_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} = \frac{32\mu_{H_2}}{\mu_{H_2}\mu_{O_2}} = \frac{32}{\mu_{O_2}}; \quad N_{O_2} = \frac{32}{\mu_{O_2}}; \quad N_{He} = \frac{m_{He}}{\mu_{He}} = \frac{32}{\mu_{O_2}},$$

т. е. $N_{H_2} = N_{O_2} = N_{He}$, что и требовалось доказать.

Согласно этому, по гипотезе Авогадро объем V граммолекулы различных газов при том же давлении и той же температуре имеет одно и то же значение. Другими словами: объем граммолекулы различных газов есть универсальная функция давления и температуры.

Таким образом из уравнения (27), представляющего именно V как

функцию T и p , должны выпасть все индивидуальные константы вещества, т. е. должно быть:

$$mC = R, \quad (28)$$

где R есть общая всем газам универсальная константа. При этом газовое уравнение принимает вид:

$$p = \frac{R}{m} \frac{T}{v}; \quad (29)$$

или, еще проще, отнесенное к молю:

$$p = \frac{RT}{V}. \quad (30)$$

R называется «абсолютная газовая константа»; определить ее значение и размерность легко.

Так как давление есть сила на единицу поверхности, следовательно, размерности $ML^{-1} T^{-2}$, а $\frac{1}{v} = \epsilon$ есть масса на единицу объема, следовательно, размерности ML^{-3} , то получим такую размерность для R :

$$[ML^{-1} T^{-2}] = \frac{[R]}{[M]} \frac{[град] [M]}{[L^3]},$$

следовательно,

$$[R] = \left[\frac{ML^2 T^{-2}}{град} \right] = \left[\frac{эрг}{град} \right]. \quad (31)$$

Для определения значения R нам надо только взять для любого газа, например кислорода (O_2), три взаимно связанные значения p , T , v , и тогда сразу получается R согласно уравнению (29) при $m_{O_2} = 32,00$. Выбираем p равным нормальному давлению одной атмосферы, т. е. равным давлению ртутного столба в 76 см высоту; $T = 273^\circ$ по абсолютной шкале. Давление одной атмосферы составляет в абсолютных единицах, т. е. в динах на кв. сантиметр, величину:

$$1 \text{ ат} = 76 \cdot 981 \cdot 13,596 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 1\,013\,250 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}. \quad (32)$$

Далее, для кислорода при этом давлении при 273° абс.

$$\frac{1}{v_0} = \epsilon_0 = 0,0014291 \text{ г/см}^3,$$

так что получаем для O_2 следующие взаимно связанные значения p , v , T :

$$\left. \begin{aligned} p &= 1,013250 \text{ дин/см}^2, \\ \frac{1}{v} &= 0,0014291 \text{ г/см}^3, \\ T &= 273^\circ. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Согласно уравнению (29) для R получается следующее значение:

$$R = 8,313 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{эрг}}{\text{град}} \right]. \quad (34)$$

Само собою разумеется, что значение R зависит от выбранной системы единиц, так как R имеет размерность.

Мы воспользовались тем обстоятельством, вытекающим из *правила Авогадро*, что объем моля любого газа имеет одно и то же значение, если давление и температура те же самые. Определим это значение, выбрав $T_0 = 273^\circ$ и $p = 1 \text{ ат}$. В таком случае для V получаются следующие числа в абсолютной системе единиц:

Водород	22 418,7 см ³
Кислород	22 414,0 »
Окись углерода	22 408,4 »
Углекислота	22 414,6 »
Ацетилен	22 410,9 »

Среднее значение составляет 22,412 см³, что равно 22,412 л; таким образом это общий всем газам объем одного моля при 0° С и атмосферном давлении.

До сих пор мы говорили только о химически однородных газах, но уравнение состояния, по данным опыта, справедливо также для газовых смесей; только в этом случае надо брать вместо молекулярного веса вычисленное особым образом среднее значение молекулярных весов. Пусть, например, в газовой смеси содержится b_1 граммов компонента с молекулярным весом m_1 , b_2 граммов — с молекулярным весом m_2 и т. д.; в таком случае среднее значение m получается следующим образом:

$$\frac{b_1 + b_2 + b_3 + \dots}{m} = \frac{b_1}{m_1} + \frac{b_2}{m_2} + \frac{b_3}{m_3} + \dots \quad (35)$$

Это уравнение допускает простое объяснение, так как величины $\frac{b_1}{m_1}$, $\frac{b_2}{m_2}$, очевидно, означают число молей первого, второго и т. д. компонентов, содержащихся в газовой смеси. Таким образом уравнение выражает, что *газовая смесь ведет себя так, как химически однородный газ с таким же числом молей, какое содержится во всех компонентах вместе.*

Обозначим числа молей отдельных компонентов n_1, n_2, \dots , т. е. положим

$$\frac{b_1}{m_1} = n_1, \quad \frac{b_2}{m_2} = n_2, \dots$$

и обозначим, далее, общий объем

$$(b_1 + b_2 + \dots) v = V,$$

где v есть удельный объем газовой смеси; тогда уравнение состояния газовой смеси примет вид:

$$p = R(n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{T}{V}.$$

Это уравнение относится, конечно, не к единице массы, но к общей массе, равной $(b_1 + b_2 + \dots)$. Мы можем разложить его следующим образом:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = R(n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{T}{V},$$

где

$$p_1 = \frac{Rn_1T}{V},$$

$$p_2 = \frac{Rn_2T}{V},$$

$$p_3 = \frac{Rn_3T}{V},$$

.....

Величины p_1, p_2, \dots — это те давления, которые производили бы первый, второй и так далее компоненты, если бы они существовали в отдельности и занимали бы общий объем V ; поэтому их называют «парциальными давлениями». Отсюда имеем два положения:

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений [закон Дальтона (Dalton)].

В газовой смеси каждый газ наполняет весь объем смеси, как если бы остальных газов не существовало.

Уравнение состояния (29), как показали точные измерения, справедливо лишь приблизительно; чем выше давление и чем ниже температура, т. е. чем более газ приближается к условиям, при которых наступает ожижение, тем сильнее отклонение. Представляя себе идеальное вещество, строго подчиняющееся уравнению (29), называют его *идеальным газом*. Конечно, этого определения недостаточно, и в дальнейшем мы припишем идеальному газу больше свойств. *Реальные газы* подчиняются уравнению состояния (29) лишь с большим или меньшим приближением; конечно, закон Дальтона о парциальном давлении для них также не остается вполне справедливым. Вблизи точки ожижения это отклонение становится значительным, о чем позднее (§ 26) будем говорить подробнее.

✓ 22. Работа внешних сил, в частности давления; квазистатические процессы.

В предыдущем мы принимали как единственный вид внешних сил, действующих на нашу систему, давление p , действующее перпендикулярно к поверхности (рис. 12); теперь придадим ему временно индекс

a для обозначения, что мы подразумеваем внешнее давление p_a , которое вообще надо отличать от внутреннего давления p_i . Оба значения становятся равными только в случае равновесия.

Пусть на рис. 12 O — замкнутая поверхность рассматриваемой системы; мы рассматриваем массу M ; поверхность O окружает объем V . Возьмем элемент поверхности dO ; тогда внешняя сила, действующая на этот элемент, равна $p_a dO$. Вследствие этой силы вообще произойдет деформация поверхности, причем каждый элемент поверхности dO будет сдвинут в направлении внутренней нормали n на отрезок dn . При этом бесконечно малая работа, производимая силой $p_a dO$, очевидно, равна $p_a dO dn$. Все силы, действующие на тело, производят, следовательно, внешнюю работу $d'A = \sum p_a dO dn$ или $d'A = p_a \int dO dn$, причем интеграл должен быть распространен на всю поверхность O . Таким образом вследствие сдвига каждого элемента поверхности dO в направлении dn сама поверхность перейдет в положение, показанное на рис. 12 пунктиром, и легко видеть, что $\int dO dn = |dV|$, т. е. равен абсолютному изменению объема V системы. Так как dO по своей природе существенно положительно, а при положительном dn , как видно из рисунка, dV всегда меньше нуля, то справа нужно прибавить еще знак минус:

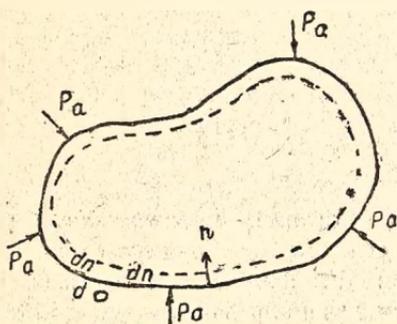


Рис. 12.

$$\int dO dn = -dV.$$

При этом бесконечно малая работа $d'A$ принимает следующее значение:

$$d'A = -p_a dV. \quad (36)$$

Если дело идет о единице массы, то бесконечно малая работа $d'A$ на единицу массы равна

$$d'a = -p_a dv. \quad (36a)$$

Таким образом, общий объем V заменяется частным объемом v . Если смещение не бесконечно малое, но конечное, приводящее, например, систему из объема V_1 в объем V_2 , то примененная для этого работа A_{12} или на единицу массы a_{12} равна

$$A_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p_a dV, \quad (37)$$

или

$$a_{12} = - \int_{v_1}^{v_2} p_a dv. \quad (37a)$$

Здесь уже видно, что выражение работы укладывается в общую форму $-\sum X_i dx_i$, о которой упоминалось в § 20, и что выбранный там

знак у внешних сил оказывается правильным. Давление есть как раз сила (в механическом смысле), стремящаяся *уменьшить* координату.

Вообще p_a не равно внутреннему давлению p_i , которое в уравнении состояния связано с V (или v) и T . Равенство внутреннего и внешнего давлений наступает только в состоянии равновесия; вообще внешнее давление может быть больше внутреннего, равным ему или меньше его. Если, например, $p_a \geq p_i$, то *вся* сила (внутренняя и внешняя), действующая на элемент поверхности dO , равна $(p_a - p_i)dO$, и она сообщит dO конечное ускорение и скорость в том или другом направлении. Наоборот, если упомянутый процесс работы протекает с конечной скоростью, то разность $(p_a - p_i)$ должна, разумеется, иметь конечное значение, которое в остальном может быть вполне произвольным. Во всяком случае *внешняя работа*, т. е. та, которая входит в уравнение (14) первого начала, *зависит только от p_a* , а последнее может быть задано произвольно. Лишь в том случае, когда $p_a = p_i$, можно внешнюю работу поставить в связь с p_i , т. е. внутренним давлением. Что это является большим преимуществом, станет ясным, если вспомнить, что p_i дано уравнением состояния, как функция v и T . Правда, тогда *полная сила*, действующая на dO , именно $(p_a - p_i)dO$, очевидно, равна нулю, т. е. процесс не происходит вовсе, или, иначе говоря, он происходит с нулевой скоростью. Таким образом приравнять точно $p_a = p_i$ было бы равносильно отказу вообще рассматривать процесс. Но мы можем, по крайней мере, сделать p_a и p_i настолько близкими по значению, что их разность станет сколь угодно малой величиной. В таком случае данный процесс совершается произвольно медленно, в пределе бесконечно медленно, т. е. с бесконечно малой скоростью. Но это ничему не может мешать в отношении первого начала, так как время не играет здесь никакой роли. Первое начало представляет отношение «вневременное», справедливое для каждого момента времени, и большая или меньшая продолжительность процесса не имеет при этом никакого значения.

Происходящий таким образом процесс сколь угодно мало, в пределе бесконечно мало, отличен от состояния равновесия, и потому такой процесс называют *квазистатическим* процессом. Позже мы встретим для температуры положение, аналогичное тому, какое мы установили здесь для давления и которое можно назвать «механическим условием для квазистатического процесса». Выравнивание температур между двумя веществами происходит тем быстрее, чем больше разность температур между ними. Если допустить, что обе температуры отличаются друг от друга лишь бесконечно мало, то и этот процесс, например процесс теплопроводности, происходит бесконечно медленно или «квазистатически». Следовательно, равенство обеих температур есть *термическое условие для квазистатического процесса*, чем мы, впрочем, сейчас не будем заниматься. *Вообще же мы понимаем под квазистатическим процессом, при котором происходят механические и термические изменения, такой процесс, когда внутреннее давление отличается от внешнего давления на бесконечно малую величину и когда встречающиеся в системе разности температур также бесконечно малы.*

В нашем случае уравнение (37) переходит для квазистатического процесса в следующее:

$$A_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p_i dV;$$

также в уравнении (37a) для единицы массы:

$$a_{12} = - \int_{v_1}^{v_2} p_i dv,$$

или, если теперь опустить индекс i как излишний

$$\left. \begin{aligned} A_{12} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV, & d'A &= - p dV, \\ \text{или} & & & \\ a_{12} &= - \int_{v_1}^{v_2} p dv, & d'a &= - p dv; \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

при этом следует принимать во внимание уравнение состояния, $p = f(v, T)$. В случае идеального газа обе формулы для работы, отнесенной к единице массы, на основании уравнения (29) примут вид:

$$\left. \begin{aligned} a_{12} &= - \frac{R}{m} \int_{v_1}^{v_2} \frac{T dv}{v}, \\ d'a &= - \frac{RT dv}{mv}, \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

из которых посредством умножения на общую массу M получаются соответствующие формулы для любой массы.

По этим частным выражениям видно также, что $d'A$ вообще не есть полный дифференциал функции переменных состояний, например v и T , т. е. что A_{12} отнюдь не зависит только от начального и конечного состояний системы. Действительно, второе выражение (39) не интегрируется, поскольку T не дана как функция v , т. е. поскольку не указан специальный вид перехода объема v_1 в объем v_2 . Если, например, переход предписан так, чтобы $T = \varphi(v)$, то в (39) надо вставить следующее значение:

$$d'a = - \frac{R}{m} \frac{\varphi(v)}{v} dv.$$

Это выражение имеет определенное значение, которое, естественно, зависит от $\varphi(v)$, т. е. от вида и способа перехода, или, как мы будем впредь говорить кратко, от пути, а не только от начального и конечного состояний.

В предыдущем предполагалось, что система зависит только от двух переменных; это вообще бывает лишь в том случае, если внешнее давление действует нормально к поверхности системы. Однако возможны такие же соображения, если мы воспользуемся общим выражением работы, которое уже употребляли в § 20:

$$d'A = - \sum_{1, n} X_n dx_n.$$

Здесь величины X , также *внешние силы*, которые равны внутренним только при равновесии системы. Следовательно, и здесь нужно перейти к квазистатическим процессам; тогда мы сможем решить следующую задачу, аналогичную задаче определения уравнения состояния: именно, представить внутренние силы X , как функции переменных состояния; эта проблема вполне относится к области упругости.

23. Уравнение энергии идеальных газов. Опыты Гей-Люссака и Джоуля-Томсона.

Дело идет о том, чтобы выразить внутреннюю энергию U идеального газа как функцию координат, в качестве которых возьмем v и T . Это, естественно, возможно выполнить только при помощи опыта; такой опыт был поставлен сначала Гей-Люссаком и позже Джоулем следующим образом (рис. 13).

A и B означают два сосуда с твердыми стенками, разделенные краном; пусть в начале опыта в A содержится газ; удельный объем его v_1 , абсолютная температура T_1 ; кран закрыт, сосуд B эвакуирован. Весь прибор находится в сосуде с водой, в которой помещены термометры. Затем открывают кран, так что газ распределяется по обоим сосудам A и B , причем удельный объем его увеличивается до v_2 ; спрашивается, изменится ли первоначальная температура T_1 . Изменение температуры должно быть заметно (по крайней мере, в принципе) по показаниям термометров, погруженных в окружающую прибор воду, так как тогда образовался бы тепловой поток от сосудов к воде (или обратно). Опыт показал, что находящиеся в воде термометры не отметили никакого изменения температуры; следовательно, не могло произойти никакого изменения температуры газа. По крайней мере, таково было заключение Гей-Люссака. Применим к этому процессу первое начало согласно уравнению (13):

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

Количество теплоты Q ни прибавляется к газу, ни отнимается от него; следовательно, $Q = 0$. Далее, так как газ остается заключенным в твердых стенках, то внешнее давление не может произвести никакой работы; следовательно, A также равно 0 (отметим попутно в этом процессе пример того, что внутреннее и внешнее давления вовсе не равны; для вычисления внешней работы можно вставить только внешнее давление, что здесь, как упомянуто, дает в результате 0). Первое начало дает в этом случае соотношение

$$U_2 = U_1,$$

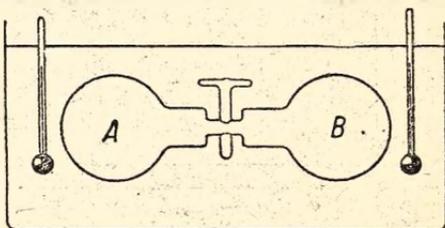


Рис. 13.

т. е. энергия газа остается в обоих состояниях той же самой. Если написать U подробно с введением аргументов, то последнее уравнение оказывается таким:

$$U(v_2, T_1) = U(v_1, T_1), \quad (40)$$

ибо температура T_1 остается неизменной, а v_1 , наоборот, переходит в v_2 . Так как энергия U остается неизменной, несмотря на изменение одной переменной состояния v , то U , вообще не может зависеть от v , если опыт Гей-Люссака правилен; таким образом по Гей-Люссаку для газа, вообще, должно было быть:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T &= 0, \\ U &= f(T). \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Следовательно, энергия газа была бы только функцией абсолютной температуры, а не удельного объема.

Однако опыт Гей-Люссака недостаточно точен; вследствие очень большой теплоемкости воды требуется довольно значительное изменение температуры газа, чтобы термометры смогли отметить некоторое изменение температуры воды. Таким образом небольшие

изменения температуры газа могут скрываться в ошибках наблюдения. Поэтому В. Томсон и Дж. П. Джоуль¹ повторили, вернее — остроумным образом видоизменили опыт Гей-Люссака, сообщив об этом в ряде блестящих статей в 1852—1854 гг. и в 1862 г. (рис. 14).

На рисунке R означает трубку из материала с плохой теплопроводностью; в упомянутых опытах она была изготовлена из букового дерева. В трубке находится пористая ватная пробка w ; слева и справа от пробки находится по подвижному поршню, поперечник f которых полностью закрывает просвет трубки.

В начале опыта (верхний рисунок) правый поршень находится непосредственно около ватной пробки, а левый, например, в положении, какое видно на верхнем рис. 14; между обоими поршнями находится исследуемый газ, который при этих условиях имеет давление p_1 и объем V_1 . Если теперь на левый поршень будет оказано давление извне, немного большее, чем p_1 , то поршень медленно придет в движение вправо, проталкивая газ (все время при постоянном давлении p_1) через пористую пробку; газ, со своей стороны, сдвигает правый поршень, на который

¹ W. Thomson, Math. and phys. papers, т. I, стр. 333; J. P. Joule, Scientific papers, т. II, стр. 215 и след.

давит внешнее давление p_2 , вправо. В конце процесса (нижний рисунок) левый поршень стоит вплотную у ватной пробки, а правый занимает такое положение, что внутреннее давление газа до бесконечно малой величины приближается к давлению p_2 ; объем газа пусть будет V_2 . Для бесконечно малого сдвигания газа как целого не применяется конечной работы; следовательно, вся внешняя работа состоит в том, чтобы перевести газ из давления p_1 и объема V_1 к давлению p_2 и объему V_2 .

Работа распадается на две части; мы можем представить себе изменение объема происходящим так, что передвижение первого поршня под постоянным давлением p_1 вызвало *уменьшение* объема V_1 , а затем передвижение второго поршня при постоянном давлении p_2 вызвало *увеличение* объема V_2 ; следовательно, имеем:

$$A_{12} = +p_1 V_1 - p_2 V_2;$$

количество теплоты Q не вводится в систему. При этом первое начало принимает вид

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (42)$$

Точное измерение температур, производимое при помощи термоэлементов *Th* перед пробкой и за нею, *действительно, дало изменение температуры у всех исследованных газов.* Это изменение составляет на разность давления в 1 ат для воздуха, кислорода и азота при комнатной температуре почти $\frac{1}{4}^\circ\text{C}$ ¹; для углекислоты при таких же условиях

около $\frac{3}{4}^\circ\text{C}$; для водорода изменение было гораздо меньшим, почти

$\frac{1}{40}^\circ\text{C}$ и в *обратном* смысле. С повышением температуры наблюдавшиеся разности сильно уменьшались. Замечено прежде всего, что газы вообще обнаруживают тем меньший эффект, чем дальше они удалены от точки ожигения; особенно замечательны в этом отношении крайние газы: водород и углекислота. С повышением температуры газ вообще приближается к поведению идеального газа, так как удаляется от точки конденсации; этому соответствует уменьшение эффекта. При дальнейшем экстраполировании этого результата приходим к представлению, что *при идеальных газах изменение температуры, действительно, равнялось бы нулю. Отныне мы делаем это предположение и включаем это условие в характеристику идеального газа.*

В таком случае в уравнении (42) отпадает внешняя работа $p_1 V_1 - p_2 V_2$ вследствие уравнения состояния, так как температура для идеального газа остается постоянной; и получается как у Гей-Люссака, но с *ограничением, что это только для идеального газа:*

$$U(v_1, T_1) = U(v_2, T_1),$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0.$$

¹ На искусном использовании этого ничтожного эффекта охлаждения основаны машины для ожигения воздуха Линде и Гампсона (С. Linde и Hampson).

В соответствии с этим заключаем:

Энергия идеального газа есть функция только абсолютной температуры.

24. Применение первого начала к идеальному газу.

Найти более точную форму этой функции позволяет первое начало. Оно принимает для единицы массы идеального газа следующий вид, если принять во внимание вышеупомянутое положение:

$$\frac{du}{dT} dT = d'q - p dv = d'q - \frac{R}{m} \frac{T}{v} dv. \quad (43)$$

При помощи этого уравнения мы исследуем некоторые частные процессы, чтобы установить физическое значение получающихся величин.

а) Рассмотрим прежде всего процесс, при котором удерживаем удельный объем v постоянным («изохорический процесс»). В таком случае количество теплоты $d'q$ можно принять равным $c_v dT$, где c_v означает удельную теплоемкость нашего идеального газа при постоянном объеме. Тогда:

$$\frac{du}{dT} dT = c_v dT,$$

следовательно,

$$\frac{du}{dT} = c_v; \quad (44)$$

этим определяется физическое значение $\frac{du}{dT}$. При интегрировании это уравнение дает

$$u = \int c_v dT + \text{const.}$$

Удельная теплоемкость c_v идеального газа, очевидно, не может зависеть от v , так как в противном случае от v зависело бы также и u , что противоречило бы опыту Джоуля-Томсона; следовательно, c_v может быть только функцией T . Однако опыт в очень широких пределах показывает, что c_v не зависит и от температуры. Примем поэтому, продолжая идеализацию, что c_v есть абсолютная константа для идеального газа. При этом энергия единицы массы, или «удельная энергия», согласно последнему уравнению примет вид:

$$u = c_v T + \text{const.} \quad (45)$$

К уравнению (45) следует также присоединить уравнение состояния $p = \frac{RT}{mv}$, и тогда вместо уравнения (45) получается эквивалентная формула:

$$u = \frac{mc_v}{R} pv + \text{const.} \quad (45a)$$

которая удобна, если в качестве независимой переменной вместо T будет выбрана p наряду с v .

Уравнение первого начала принимает поэтому согласно уравнению (45) для единицы массы идеального газа следующий вид:

$$c_v dT = d'q - p dv = d'q - \frac{RT}{mv} dv. \quad (46)$$

б) применим теперь это уравнение к процессу с постоянным давлением («изобарный процесс»), т. е. сообщим единице массы газа количество теплоты $d'q = c_p dT$, где c_p означает удельную теплоемкость при постоянном давлении. В таком случае согласно уравнению (46) окажется:

$$(c_p - c_v) dT = p dv. \quad (47)$$

При этом изменения dT и dv представляют два соответствующих изменения при добавочном условии постоянного давления. Они, конечно, не независимы друг от друга, но связаны между собой уравнением состояния. Для этого случая имеем из уравнения состояния:

$$dp = 0 = \frac{R}{m} \left\{ \frac{dT}{v} - \frac{T}{v^2} dv \right\}$$

или

$$\left(\frac{dT}{dv} \right)_p = \frac{T}{v}. \quad (48)$$

Подставляя равенство (48) в уравнение (47), получим:

$$(c_p - c_v) \left(\frac{dT}{dv} \right)_p = (c_p - c_v) \frac{T}{v} = \frac{RT}{mv},$$

или, наконец,

$$c_p - c_v = \frac{R}{m}. \quad (49)$$

Это исключительно важный результат. Отсюда прежде всего следует, что для идеального газа $c_p > c_v$, так как $\frac{R}{m}$ существенно положительна; в общем виде это можно будет показать только в четвертой главе § 43. Затем, разность $(c_p - c_v)$ обратно пропорциональна молекулярному весу данного идеального газа. Величины mc_p , mc_v называют соответственно молекулярной теплоемкостью при постоянном давлении (C_p) или объеме (C_v), а положение (49) можно выразить так: разность молекулярных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме равна абсолютной газовой постоянной. Далее, из уравнения (49) следует, что для идеального газа c_p или C_p также есть абсолютная константа.

Это уравнение представляет, как всякое конкретное применение первого начала, способ определения механического эквивалента теплоты. В нашем обозначении количества теплоты c_p и c_v измеряются в механических единицах, в эргах. Но если мы захотим измерить их в кало-

риях, то должны умножить $(c_p - c_v)$ еще на переводный множитель J , именно на искомый механический эквивалент тепла. Тогда уравнение (49) переходит в следующее:

$$J(\bar{c}_p - \bar{c}_v) = \frac{R}{m}. \quad (49a)$$

При этом мы поставили черту над удельными теплоемкостями, чтобы отметить переход к другой системе мер. Следовательно,

$$J = \frac{R}{m(\bar{c}_p - \bar{c}_v)}, \quad (50)$$

и нам остается только определить \bar{c}_p и \bar{c}_v для любого идеального газа. Для воздуха, например, по Реньо (*Regnault*):

$$\bar{c}_p = 0,2375 \frac{\text{кал}}{\text{г град}},$$

$$\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = 1,40;$$

следовательно,

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = 0,0685 \frac{\text{кал}}{\text{г град}};$$

далее, «средний молекулярный вес» воздуха в смысле § 21 [ср. уравнение (35)]:

$$m = \frac{32 \cdot 28}{0,21 \cdot 28 + 0,79 \cdot 32} = 28,9;$$

следовательно, для J получается, наконец, значение:

$$J = \frac{8,313 \cdot 10^7}{28,9 \cdot 0,0685} = 4,22 \cdot 10^7 \text{ эргов,}$$

что очень хорошо согласуется со значением, даваемым уравнением (11). Заметим, что этот способ вычисления механического эквивалента теплоты в принципе совпадает с вышеупомянутым способом Ю. Р. Майера. Ясно, что он в сущности основан на опытах Гей-Люссака и Джоуля-Томсона; первый из них в то время был уже произведен, но, как уже сказано, не с достаточной точностью, чтобы можно было основывать на нем столь важный вывод.

Это можно формулировать еще несколько иначе, подчеркнув, что уравнение (49) содержит *больше*, чем может дать одно первое начало само по себе; именно здесь содержится кроме уравнения состояния еще уравнение энергии, которое получено только из опыта Гей-Люссака и Джоуля-Томсона (в связи с первым началом). Существенно выяснить, что дает первое начало в связи с *одним* только уравнением состояния. Прежде всего имеем уравнение:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + c_v dT = d'q - p dv,$$

где согласно равенству (44) принято:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v. \quad (44a)$$

Далее, для опыта с постоянным давлением ($dp = 0$, $d'q = c_p dT$) находим:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + c_v dT = c_p dT - p dv,$$

причем, как и раньше, соответствующие друг другу изменения dv и dT должны быть взяты из уравнения $pv = \frac{RT}{m}$ при $p = \text{const}$.

Таким образом получим:

$$dv = \frac{R}{pm} dT;$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{R}{mp} + c_v = c_p - \frac{R}{m}. \quad (47a)$$

Последнее уравнение, очевидно, соответствует уравнению (49), вытекающему из него, если на основании опыта Джоуля-Томсона полагать $\left(\frac{du}{dv}\right)_T = 0$. Дифференцируя уравнение (44a) по v при постоянном T и уравнение (47a) по T при постоянном v и соединяя их, получим окончательно:

$$c_p - c_v = \frac{R}{m} + v \left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T - T \left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_v + T \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v. \quad (49b)$$

Это есть обобщение уравнения (49) и содержит все, что может быть выражено с помощью первого начала и одного лишь уравнения состояния для идеального газа.

с) *В-третьих, применим уравнение (46) первого начала для идеального газа к случаю, характеризующемуся тем, что не вводится (или не выводится) никакой теплоты $d'q$: следовательно, по нашему прежнему выражению газ адиабатически изолирован и рассматриваемый процесс называется поэтому кратко адиабатическим.* Для него согласно уравнению (46) справедливо равенство:

$$c_v dT = - \frac{R}{m} \frac{T}{v} dv.$$

В этом дифференциальном уравнении можно разделить переменные, разделив обе части равенства на T ; проинтегрировав, получим:

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

Левая сторона этого уравнения есть функция переменных состояния v и T , которую обозначим через $s(v, T)$. Следовательно, имеем:

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

Это уравнение можно назвать «адиабатическим условием идеального газа». Следовательно, для адиабатического квазистатического процесса в идеальном газе существует функция, зависящая только от состояния системы в данный момент, постоянство которой есть условие для адиабатического процесса. Позднее мы увидим, что такую функцию переменных состояния можно найти для всякого адиабатического процесса при любом веществе; но первого начала для этого недостаточно и потребуется помощь так называемого второго начала термодинамики. На этом вопросе мы остановимся подробно в третьей главе.

Из уравнения (51) непосредственно следует, что адиабатическое сжатие связано с повышением температуры, и наоборот, адиабатическое расширение связано с охлаждением работающего газа. Это ясно непосредственно; так как извне теплота не доставляется, то вся производимая работа происходит за счет внутренней энергии $u = c_v T + \text{const}$, т. е. обнаруживается по изменениям температуры.

Здесь также важно уяснить себе, что нельзя получить адиабатическое условие на основании одного первого начала, но опять необходимо выражение для внутренней энергии U . Например, при реальных газах, о которых речь будет позднее, и для которых опыт Джоуля-Томсона не дает выражения для внутренней энергии, это условие нельзя будет найти, не прибегая к помощи второго начала термодинамики. Это теснейшим образом связано с тем, что, как было упомянуто, функцию переменных состояния, дающую адиабатическое условие для любого вещества, можно установить только с помощью этого второго начала.

Посредством уравнения (49) можно привести уравнение (51) в другой вид, если одновременно перейти от логарифмов к числам. Прежде всего имеем:

$$T v^{c_p - c_v} = \text{const}, \quad (52)$$

а здесь можно при помощи уравнения состояния $p v = \frac{RT}{m}$ выразить температуру T посредством давления p . Тогда адиабатический закон представит соотношение между p и v и, следовательно, будет аналогичным закону Бойля-Мариотта, справедливому для постоянной температуры. Это тотчас дает уравнение:

$$p v^{\frac{c_p}{c_v}} = \text{const}. \quad (53)$$

Для $\frac{c_p}{c_v}$ большей частью вводят сокращение κ , причем κ больше единицы, как мы выяснили раньше; следовательно,

$$p v^{\kappa} = \text{const}. \quad (53a)$$

Звуковые колебания представляют пример такого адиабатического процесса, и таким образом выясняется появление множителя κ в формуле для скорости звука.

В системе координат, где p выбрана ординатой, а v абсциссой, кривые Бойля-Мариотта $p v = \text{const}$, очевидно, представляют равносторонние

гиперболы (изображенные на рис. 15); адиабатические кривые, представленные на рис. 15 пунктирными линиями, убывают сильнее мариоттовых кривых.

Каждая из изображенных кривых $p\nu = \text{const}$ соответствует другому значению константы, следовательно, согласно уравнению состояния, другому значению T . Поэтому они называются по смыслу *изотермами*. Такое графическое представление очень целесообразно и будет встречаться нам во всей термодинамике.

д) В-четвертых, мы применяем уравнение (46) первого начала для идеального газа к процессу, при котором температура остается постоянной (при помощи соответствующей доставки или отвода теплоты); это *изотермический* процесс. При таком процессе внутренняя энергия $u = c_v T = \text{const}$, очевидно, не изменяется, и мы получаем из уравнения (46):

$$d'q = p \, d\nu = \frac{RT}{m} \frac{d\nu}{\nu} = -d'a, \quad (54)$$

т. е. вся доставленная теплота $d'q$ полностью обращается на производство работы $d'a$. Если количество теплоты $d'q$ положительно, то внешняя работа $d'a$ будет отрицательной; так как $d'a = -p \, d\nu$, то это бывает, если $d\nu > 0$, следовательно, если процесс направлен так, что объем увеличивается; в таком случае газ производит работу против внешнего давления, как говорят, *теплота превращается в работу*. Если, наоборот, $d\nu < 0$, то $d'a = -p \, d\nu$ есть положительная величина, следовательно, $d'q$ отрицательна, т. е. при изотермическом сжатии внешнее давление производит положительную работу, и теплота будет отдаваться от газа вовне; здесь *работа превращается в теплоту*. Притом в обоих случаях превращение происходит нацело: *вся теплота превращается в работу или вся работа превращается в теплоту*.

Уравнение (54) интегрируется непосредственно; очевидно, его можно написать так:

$$d'a = -d'q = -\frac{RT}{m} d(\lg \nu),$$

что при интегрировании между двумя пределами ν_1 и ν_2 (при постоянной температуре) дает:

$$a_{12} = -q_{12} = -\frac{RT}{m} \lg \frac{\nu_2}{\nu_1}. \quad (54a)$$

Это уравнение можно еще изменить, если вспомнить, что ν_1 и ν_2 происходят один из другого путем изотермического процесса, для которого справедлив закон Бойля; следовательно, $\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{p_1}{p_2}$. В таком случае последнее уравнение будет:

$$a_{12} = -q_{12} = -\frac{RT}{m} \lg \frac{p_1}{p_2}. \quad (54b)$$

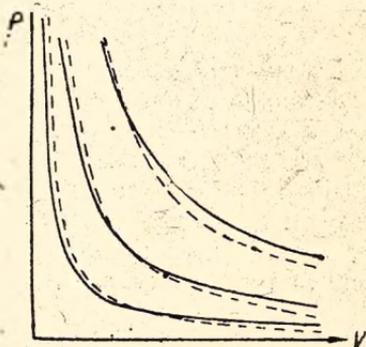


Рис. 15.

Следует отметить, что работа (на единицу массы) *зависит только от отношения начального давления к конечному, а не от самого давления*. Следовательно, сжатие от 1 до 2 ат требует такой же работы, как сжатие от 25 ат до 50 ат.

Умножая затем уравнение (54b) на m , получим *изотермическую работу сжатия на моль идеального газа*, которая в соответствии с этим имеет простое значение

$$-RT \lg \frac{p_1}{p_2}. \quad (54c)$$

25. Применение первого начала к любому однородному веществу.

До сих пор наши выводы носили во многих отношениях частный характер, с одной стороны, вследствие того, что мы выбрали идеальный газ, с другой — вследствие выбора v и T в качестве переменных. Теперь мы исследуем единицу массы любого однородного вещества, которое может быть характеризовано двумя переменными, например *реального газа*, и не будем заранее устанавливать переменных. Мы знаем, что достаточно двух из трех переменных p , v , T , и следовательно, получаются три группы переменных:

I. v и T ; II. p , T ; III. p , v .

Последней комбинацией пользуются редко, но мы обсудим ее здесь для полноты.

1) v , T взяты как независимые переменные.

При таком выборе мы можем написать первое начало для квазистатических процессов так:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = d'q - p dv, \quad (55)$$

и это уравнение применим к тем же частным процессам, которые рассмотрели выше, а именно к изохорическому, изобарному, адиабатическому и изотермическому.

а) Возьмем прежде всего процесс при постоянном объеме («изохорический процесс»): при этом $dv = 0$, $d'q = c_v dT$, так что уравнение (55) переходит в знакомое уже нам по идеальному газу уравнение (44):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v; \quad (56)$$

таким образом справедливость его не ограничивается идеальными газами, но оно определяет физическое значение $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ в совершенно общем виде.

б) Изобарный процесс ($dp = 0$) дает для $d'q$ значение $c_p dT$; следовательно, на основании уравнения (55) получается:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = c_p dT - p dv. \quad (57)$$

Но при этом уравнении, как и при соответствующем уравнении (47) в § 24, надо заметить, что изменения dT и dv не независимы друг от друга, но связаны уравнением состояния вследствие требования постоянства давления. Поэтому коэффициенты при dT или dv нельзя в отдельности приравнять нулю. Соотношение между dT и dv здесь может быть найдено, как раньше в аналогичном случае, из условия, что в уравнении состояния $p = p(v, T)$ изменение давления dp должно быть равным нулю. Следовательно,

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT,$$

или

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

или, наконец,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}. \quad (58)$$

Это значение следует использовать в уравнении (57) или в тождественном ему следующем уравнении:

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

или, замечая, что согласно уравнению (56)

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

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (59)$$

Уравнения (56) и (59) определяют физическое значение $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$, т. е. выражают его через величины, доступные экспериментально определению, но оба уравнения вообще недоступны проверке, так как ни $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$, ни $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ заранее не известны; первое начало дает лишь определение этих величин. Величина, доступная экспериментальной проверке, получается отсюда лишь через исключение u , т. е. необходимо воспользоваться

утверждением первого начала, что $(\frac{\partial u}{\partial T})_v dT + (\frac{\partial u}{\partial v})_T dv = du$ есть полный дифференциал, иначе говоря, что существует равенство:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right) \right]_v = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}.$$

Применим теперь это уравнение к равенствам (56) и (59). Из равенства (56) получим:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T;$$

из уравнения (59), учитывая уравнение (56), находим:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} - \frac{\partial c_v}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p + (c_p - c_v) \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right) \right]_p - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

а отсюда путем вычитания (причем как раз исключатся члены, относящиеся к внутренней энергии u) найдем окончательно:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} - \frac{\partial c_v}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p + (c_p - c_v) \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right) \right]_p - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (60)$$

Это — уравнение, в котором встречаются исключительно величины, проверяемые экспериментально: c_p и c_v , зависимость их от температуры и объема, затем вытекающие из уравнения состояния коэффициенты $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$, $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right) \right]_p$ и т. д. Для идеального газа легко подтвердить это уравнение, потому что прежде всего $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial c_v}{\partial T} \right)_v = 0$, так как удельные теплоемкости идеального газа постоянны. Затем, из уравнения состояния $p = \frac{RT}{mv}$ следует поочередно:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{mp}{R} = \frac{T}{v}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right) \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{v} \right)_v = \frac{1}{v}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{mv}.$$

При таких величинах из уравнения (60) следует:

$$0 = \frac{c_p - c_v}{v} - \frac{R}{mv},$$

а это дает уже знакомое соотношение (49) для идеального газа:

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

То же можно было бы вывести из уравнения (59), если предположить известной u для идеального газа, следовательно, принять $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$; для произвольного вещества, однако, u вообще нельзя считать известной.

с) В-третьих, рассмотрим изотермический процесс ($dT=0$). При этом из уравнения (55) получается:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + p dv = d'q,$$

или

$$d'q = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv. \quad (61)$$

Это уравнение *существенно* отличается от соответствующего (54) для идеального газа; там, согласно Джоулю-Томсону, $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$, следовательно, $d'q = p dv = -d'a$. Таким образом в то время как при квазистатическом изотермическом процессе удельная энергия u в случае идеального газа *не изменяется*, а вся вводимая теплота $d'q$ превращается в работу (и наоборот), *в случае произвольного вещества в работу превращается только часть теплоты, а остальная используется для увеличения внутренней энергии (или наоборот)*.

д) Наконец, рассмотрим адиабатический процесс ($d'q=0$), причем уравнение (55) переходит в следующее:

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

или, так как $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$,

$$-\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{ad} = c_v, \quad (62)$$

причем индекс ad должен указывать, что dv и dT не произвольные изменения, но связаны *условием адиабатности*. Учитывая, что $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{ad} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad}}$, можно последнее уравнение написать так:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad} - p; \quad (62a)$$

а если его соединить с уравнением (56) и продифференцировать первое по T при постоянном v , а последнее по v при постоянной T , то имеем:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = -\left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad} - c_v \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad}\right]_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T,$$

и при вычитании получается тотчас:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad} + c_v \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad}\right]_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0. \quad (63)$$

Это — уравнение, которое опять содержит исключительно величины, определяемые экспериментальным путем, и следовательно, может служить для

проверки первого начала. Для идеального газа его легко проверить; оба первых члена отпадают; третий член согласно уравнению состояния будет равен $-\frac{R}{m\nu}$; четвертый, наоборот, $+\frac{R}{m\nu}$; следовательно, для идеального газа уравнение (63), действительно, удовлетворяется тождественно.

2) p и T взяты как независимые переменные.

При этом выборе можно написать первое начало так:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT = d'q - p dv = d'q - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT. \quad (64)$$

Теперь опять рассмотрим четыре процесса, как в случае I.

а) Процесс протекает при постоянном объеме ($dv = 0$; $d'q = c_v dT$). В таком случае из уравнения (64) следует:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT = c_v dT.$$

Разделив это равенство на dT и написав частную производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ с индексом v , чтобы подчеркнуть, что dp и dT не независимы одна от другой, но связаны между собой уравнением состояния вследствие постоянства v , получим для c_v :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_v. \quad (65)$$

Это уравнение должно, конечно, совпадать по содержанию с уравнением (56), так как оно отличается лишь подстановкой других переменных. Действительно, согласно основам дифференциального исчисления существует соотношение:

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

служащее для перехода от уравнения (65) к уравнению (56). Вообще ясно, что переход к другим переменным не может повести к новому физическому выводу; лишь некоторые формулы становятся более удобными в зависимости от выбора переменных. Поэтому приводим все формулы, чтобы приучить учащихся к точному различию встречающихся здесь различных дифференциальных символов.

б) Процесс протекает при постоянном давлении ($dp = 0$, $d'q = c_p dT$). В таком случае уравнение (64) будет:

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

или

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (66)$$

Уравнения (65) и (66) определяют опять физическое значение частных производных $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p$.

Используя в уравнении (66) то обстоятельство, что на основании уравнения (65)

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

получим непосредственно равенство:

$$c_p - c_v = - \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (67)$$

имеющее то же самое содержание, что и уравнение (59) и легко к нему приводимое.

Находя из уравнений (65) и (67) значения $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p$, дифференцируя первое по T при постоянном p , а второе по p при постоянной T , и вычитая, получаем соотношение, аналогичное уравнению (60) и того же содержания.

с) При изотермическом процессе ($dT=0$) получим из уравнения (64):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp = d'q - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

или

$$d'q = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right] dp, \quad (68)$$

выражающее то же, что и уравнение (61).

д) Беря, наконец, адиабатический процесс ($d'q=0$), получим из уравнения (64):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT = - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT,$$

или, вводя символ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ad}$:

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ad} = - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

из которого можно с помощью уравнений (65) и (66), определяющих c_v и c_p , исключить $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$:

$$(c_p - c_v) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ad} = c_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \quad (69)$$

это уравнение содержит исключительно величины, определяемые экспериментально, и для идеального газа легко может быть проверено.

3) p и v взяты как независимые переменные.

Здесь уравнение первого начала гласит:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p dv = d'q - p dv. \quad (70)$$

а) Рассмотрение изохорического процесса ($dv=0$, $d'q=c_v dT$) дает

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp = c_v dT,$$

или одну из двух форм:

$$\left. \begin{aligned} c_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \\ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v &= c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

где $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$ можно вычислить из уравнения состояния.

Очевидно, $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$, что согласуется по существу с уравнениями (56) или (65), как и должно быть. Уравнение (71) определяет физическое значение $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$.

б) Во-вторых, рассмотрим изобарный процесс ($dp=0$, $d'q=c_p dT$).

Здесь уравнение (70) дает:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p dv = c_p dT - p dv,$$

откуда следует:

$$\left. \begin{aligned} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= c_p \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p &= c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - p, \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

где $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}$ надо опять взять из уравнения состояния при постоянном p ;

уравнение (72) дает физическое значение $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p$. Дифференцируя второе уравнение (71) по v при постоянном p , и второе уравнение (72) по p при постоянном v , получим:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial p} = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + c_p \frac{\partial^2 T}{\partial v \partial p}$$

и

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial p} = \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p + c_p \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} - 1$$

и, вычитая, опять получим уравнение, могущее служить для экспериментальной проверки первого начала:

$$(c_p - c_v) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v - 1 = 0. \quad (73)$$

Встречающуюся здесь величину $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p$ следует отличать от встречающейся в уравнении (60) величины $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$. В последнем уравнении c_v рассматривается как функция v и T , а в нашем уравнении (73), наоборот, как функция v и p ; между ними, конечно, существует простая зависимость, на которой мы остановимся в заключении § 26.

Очевидно уравнение (73) дает то же самое, что и уравнение (60), только в другом обозначении. Желая перейти от уравнения (73) к уравнению (60), надо обратить особенное внимание на только что упомянутое различие между $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p$. В заключении § 26 мы непосредственно докажем тождество обоих уравнений.

с) Рассмотрение изотермического процесса ($dT=0$) дает здесь уравнение:

$$d'q = \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p \right\} dv;$$

это уравнение выражает то же, что уравнения (61) и (68).

d) Беря, наконец, адиабатический процесс ($d'q=0$), имеем согласно уравнению (70):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p dv + p dv = 0,$$

или, лучше,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p = 0, \quad (7)$$

в котором величины $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p$ можно выразить через c_v и c_p , согласно уравнениям (71) и (72), откуда опять получим экспериментально проверяемое уравнение:

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = 0, \quad (75)$$

по содержанию тождественное уравнениям (63) и (66).

Все установленные соотношения можно легко проверить для идеального газа.

26. Уравнение состояния ван-дер-Ваальса для реальных газов Применение первого начала к реальному газу.

Для применения уравнений, которые только что были приведены, необходимо знать уравнения состояния; поэтому изучим сначала уравнение состояния для реальных газов. В а н д е р-В а а л ь с у (van der Waals) удалось

получить уравнение, которое по крайней мере приблизительно соответствует поведению очень многих газов и сохраняет значение даже для жидкого состояния. При этом он основывался на представлениях молекулярной теории.

Уравнение ван-дер-Ваальса гласит:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - \beta) = \frac{R}{m} T, \quad (76)$$

где a и β определенные константы, характерные для каждого газа. При очень разреженных газах, т. е. когда $\frac{a}{v^2} \ll p$ и $v \gg \beta$, уравнение (76) переходит в уравнение для идеального газа, как и должно быть. Уравнение (76) третьей степени относительно v ; если его расположить по степеням v , оно примет следующий вид:

$$v^3 - \frac{p\beta + \frac{R}{m} T}{p} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{a\beta}{p} = 0. \quad (77)$$

Отсюда следует, что в общем при данной температуре T одному значению p соответствует три значения v , т. е. три удельных объема. Впрочем, два из них могут при известных условиях принять комплексные значения и лишиться в таком случае физического смысла. Разсуждая физически, можно сказать, что этот последний случай должен наступить, когда газы очень разрежены и имеют высокие температуры; так как тогда уравнение (76) приближается к уравнению для идеального газа, которое линейно относительно v и при котором каждому давлению соответствует только один объем. В этой области значений переменных отпадают два удельных объема, комплексных и сопряженных между собой, и выходят из нашего рассмотрения.

По опытам Эндрьюса (Andrews) с углекислотой, подтвержденным и расширенным позднее многими другими исследователями, углекислота обнаруживает такое поведение только при температурах выше 31°C , следовательно, при абсолютной температуре 304° . Ниже этой температуры мы должны согласно уравнению ван-дер-Ваальса иметь для каждого давления три реальных удельных объема. На рис. 16 нанесены в виде абсцисс и ординат значения q и p для ряда температур ($10, 15, 20, 31, 40, 50^\circ \text{C}$), аналогично тому, как изображено на рис. 13 для идеального газа. Рис. 16 представляет изотермы углекислоты согласно уравнению ван-дер-Ваальса; при этом давление измеряется в атмосферах, удельный объем в $\text{см}^3/\text{г}$. Проводя параллели к оси абсцисс, т. е. линии постоянного давления, видим из рисунка, что изотермы выше 31° , действительно пересекаются каждой такой линией только один раз, т. е. что к каждому значению p относится одно и только одно значение v (рис. 16).

Обратим теперь внимание, например, на изотерму при 15°C и начнем с больших удельных объемов v и малых давлений p , т. е. с области, находящейся на рис. 16 справа внизу. Там, в сущности, действитель-

тельны еще простые соотношения для идеальных газов, так как при этих условиях величинами $\frac{a}{v^2}$ и β практически можно пренебречь. При медленном повышении давления мы постепенно подвигаемся по изотерме при 15° влево, пока не достигнем определенного давления p_1 . Начиная с этого места, теоретическая кривая отличается от действительного поведения вещества. Проведенная горизонтальная линия $p = p_1$ пересекает рассматриваемую изотерму в трех точках, соответствующих удельным объемам: v_1' , v_1'' , v_1''' . К точке (p_1, v_1) мы как раз подошли, идя справа. Теоретическая кривая, все время сохраняя свою непрерывность, сначала поднимается еще выше с возрастанием p , проходит через максимум, далее, опускаясь с уменьшением p , достигает при значении p_1 второго удельного объема v_1'' , затем с дальнейшим уменьшением p переходит к еще меньшим значениям v , наконец, проходит через минимум, чтобы, затем, снова быстро подняться с нарастанием давления p , проходя, наконец, при давлении p_1 через третий удельный объем v_1''' . В действительности же экспериментальная изотерма испытывает в точке (p_1, v_1') разрыв и продолжается уже с точки (p_1, v_1''') . Одновременно с газом происходит видимое изменение: он частью оседает: газообразная часть соответствует удельный объем v_1' , жидкой же — v_1''' . Следовательно, вещество становится физически неоднородным. В этом состоянии поведение вещества характеризуется двумя точками (p_1, v_1') и (p_1, v_1''') ; так продолжается до тех пор, пока вообще существует газообразное вещество. Действительно, если мы попытаемся повысить давление, уменьшив с этой целью объем, то это оказывается безуспешным; единственным результатом уменьшения является то, что конденсируется еще некоторая часть газа. Дальнейшее повышение давления становится возможным только, когда конденсирован весь газ, т. е. когда состояние опять характеризуется лишь одной точкой (p_1, v_1''') (потому что вещество опять однородно и является уже однородной жидкостью); после этого процесс идет уже в соответствии с теоретической кривой. Промежуточные состояния, отмеченные теоретической кривой, в нормальных случаях не осуществляются.

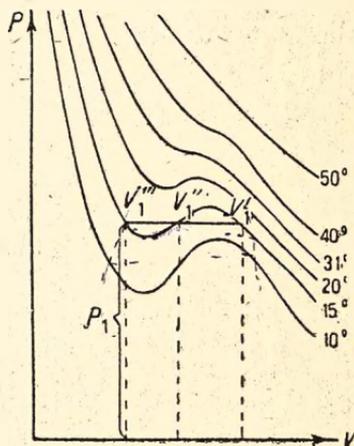


Рис. 16.

Следовательно, первый и третий объемы находят физическое объяснение; однако, средний объем, соответствующий промежуточному состоянию, объяснения не имеет. Чтобы выяснить это, поставим вопрос в самом общем виде: можно ли реализовать промежуточное состояние? Исходим опять из точки (p_1, v_1') , на которой начинается ожидение в нормальных случаях. Возможно, однако, пройти еще несколько дальше по кривой по направлению к ее максимуму; в таком случае в точке (p_1, v_1') ожидение не наступает, но вещество остается еще газообраз-

ным; перед нами так называемое *переохлаждение пара*. Но это состояние в высшей степени неустойчиво, и реализация его зависит от случайностей; и даже если удалось перейти за точку (p_1, v_1') теоретической кривой, малейшее случайное изменение условий, например, сотрясение сосуда, примесь загрязнения, пыли и т. д., тотчас вызывает скачкообразную конденсацию, т. е. скачкообразный переход к обеим точкам состояния (p_1, v_1') и (p_1, v_1''') . Все же мыслимо при тщательной работе дойти до максимума теоретической кривой. Но следующая часть до минимума теоретической кривой представляется принципиально неосуществимой, так как на ней *уменьшающемуся объему соответствует одновременно уменьшающееся давление*: По другую сторону минимума уменьшающемуся объему соответствует опять увеличивающееся давление, так что эта часть опять принципиально реализуема. Чтобы достичь

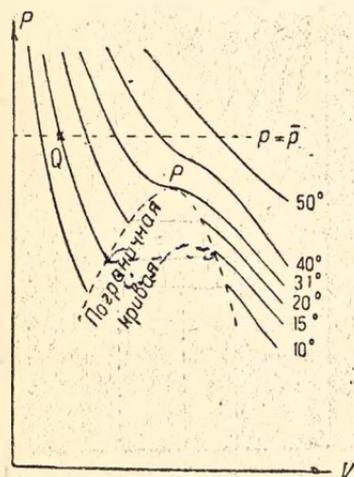


Рис. 17.

этого, исходят из точки (p_1, v_1''') , т. е. от жидкого однородного состояния, и пытаются понизить давление. Это, действительно, удается при совершенно чистых веществах, которые прежде всего должны быть свободны от воздуха и газов¹. Маленькое сотрясение, наоборот, тотчас вызывает скачкообразный переход к точкам состояния (p_1, v_1''') и (p_1, v_1') ; следовательно, и это состояние также очень неустойчиво, оно соответствует так называемому *перегреву жидкости*.

Если возьмем другую изотерму, например при 0° , следовательно, расположенную ниже, то на ней все происходит точно так же; только вследствие более низкой температуры давление конденсации оказывается ниже; соответственно этому ожигение наступает уже при большем удельном объеме v_1' , а соответствующий удельный объем жидкости меньше, чем в предыдущем случае. Следовательно, мы можем сказать: *чем ниже температура T, тем ниже давление, при котором происходит ожигение, и тем дальше друг от друга лежат обе характеризующие вещество точки состояния (p_1, v_1') и (p_1, v_1''')* . На рис. 17 еще раз изображено поведение углекислоты (а так же ведет себя всякий реальный газ), но вычерчены только части, экспериментально реализуемые в нормальных условиях; поэтому на каждой изотерме ниже 31°C можно отчетливо распознать точки (p_1, v_1') или (p_1, v_1''') и таким образом найти доказательство нашего утверждения. Можно соединить точки (p_1, v_1') , соответствующие различным изотермам, а также точки (p_1, v_1''') . В таком случае получаются две изображенные на рис. 17 пунктирные кривые, которые (в случае углекислоты) переходят одна в другую на

¹Ср. J. Meyer, Zur Kenntniss des negativen Druckes in Flüssigkeiten; Abhdlgn d. deutschen Bunsen-Gesellschaft № 6, 1911.

изотерме при 31°C : для этой изотермы удельный объем v_1' становится равным удельному объему v_1''' .

Образованная таким путем кривая (изображенная на рис. 17 пунктиром) называется *пограничной кривой*, потому что она из поверхности p v вырезает область, точки которой вообще не имеют физического смысла. Вне пограничной кривой состояние справа газообразное, слева жидкое; каждой точке пограничной кривой соответствует другая, относящаяся к одинаковому давлению, так как жидкое и газообразное состояния могут существовать одновременно.

Таким образом изотерма 31°C существенно отличается от нижележащих изотерм; на ней исчезает разрыв в поведении реального газа, так как оба удельных объема v_1' пара и v_1''' жидкости (и, наконец, также не реализуемый физически v_1'') совпадают в одной точке P . *Пар и жидкость имеют в точке P на изотерме 31°C одинаковую плотность и потому более не различимы друг от друга.* Следовательно, словами обыденной речи мы должны сказать: *при 31° (и выше) углекислоту нельзя превратить в жидкость.*

Математически дело обстоит так: для углекислоты ниже 31° уравнение состояния ван-дер-Ваальса имеет для каждой температуры три реальных корня v_1' , v_1'' , v_1''' ; при 31° эти корни совпадают. Выше 31° два значения v комплексны и сопряжены, и существует только один реальный объем v . Следовательно, выше 31° изотермы нельзя разорвать, неоднородность вещества не может наступить; ожидение, следовательно, невозможно. Точка P определяется тремя данными: господствующим там давлением p_k , удельным объемом v_k и температурой T_k . Изотермой при 31° разделяются два различных случая (с одной стороны, три реальных удельных объема и наступающая конденсация, с другой стороны, реальный удельный объем и отсутствие конденсации); поэтому изотерма при 31° называется *критической изотермой* и соответственно p_k — *критическим давлением*, v_k — *критическим удельным объемом*, T_k — *критической абсолютной температурой*.

Вышесказанное можно выразить следующим образом: *выше критической температуры T_k нельзя никаким повышением давления превратить газы в жидкость. Ниже критической температуры существует для каждой температуры совершенно определенное конденсационное давление, тем более низкое, чем ниже самая температура. При этом конденсационном давлении жидкость и газ могут существовать рядом в равновесии; каждая часть имеет свой определенный удельный объем v' или v''' ; конденсационное давление уже зависит не от удельного объема, но только от температуры. Давление для жидкости и газа одно и то же; газ, соприкасающийся со своей жидкостью, называется *насыщенным паром*. Следовательно, можем сказать: *давление насыщенного пара есть функция только температуры.**

Величину конденсационного давления, относящегося к определенной температуре, нельзя получить из уравнения состояния; на этот вопрос дает определенный ответ лишь второе начало термодинамики (глава пятая, § 50).

В следующей таблице сопоставлены критические данные для некоторых веществ.

	Абс. крит. температура	Крит. давле- ние в ат	Крит. плот- ность в г/см ³
Водород	33,8	14,0	—
Азот	127,0	35,0	0,44
Кислород	155,0	50,0	0,60
Углекислота	304,4	72,9	0,464
Вода	637,3	194,6	0,2088

Для упомянутых веществ константы α и β формулы ван-дер-Ваальса имеют следующие значения (давления измерены в атмосферах, объемы в см³, все отнесено к грамммолекуле):

	$\alpha \left[\frac{\text{ат} (\text{см}^3)^2}{\nu} \right]$	$\beta \left[\frac{\text{см}^3}{\nu} \right]$
Водород	0,19 · 10 ⁶	23,0
Азот	1,31 · 10 ⁶	37,3
Кислород	1,35 · 10 ⁶	31,6
Углекислота	3,61 · 10 ⁶	42,8
Вода	5,87 · 10 ⁶	33,2

Наблюдения Эндьюса и последующих наблюдателей ведут к своеобразному следствию, а именно к уничтожению различия между жидким и газообразным состояниями. Действительно, можно двумя различными путями осуществить любое состояние вещества, работая или ниже критической температуры, или выше ее. Пусть, например, нам нужно каким-либо путем достичь точки Q на рис. 17, лежащей на изотерме 15° С. Это можно сделать прежде всего так, что мы, например, постепенно сжимаем газ, имеющий температуру 15°, пока при соответствующем конденсационном давлении не наступит ожидение; когда все вещество конденсировано, повышаем давления дальше, пока не достигнем точки Q ; пусть вещество обладает там давлением \bar{p} . Если мы поведем процесс таким образом, т. е. пройдем через состояние неоднородности, по которой только и можно узнать о наступлении ожидения, то словами обыденной речи скажем, что точка состояния Q относится к жидкому состоянию. Но можно сделать и иначе. Например, исходим от изотермы 40°, лежащей выше критической температуры, и повышаем давление до тех пор, пока не достигнем давления \bar{p} , т. е. пока не будем находиться на горизонтальной прямой $\bar{p} = \bar{p}$, изображенной на рис. 17, на которой согласно вышесказанному лежит точка Q . Так как мы находимся выше критической температуры, то никакого разрыва в состоянии вещества не происходит. Очевидно поэтому, что при 40° и давлении \bar{p} вещество еще газообразно. Теперь идем по горизонтальной прямой $\bar{p} = \bar{p}$ влево, пока

не достигнем Q ; этого мы добьемся, понижая температуру до 15° и одновременно сжимая газ так, чтобы давление все время сохраняло величину p . Здесь мы также нигде не пересекаем ту область плоскости $p\nu$, выделенную пограничной кривой, только внутри которой наступает разрыв; мы везде находимся далеко выше этой области, как можно ясно видеть на рис. 17. Следовательно, при таком переходе к точке Q мы не замечаем никакой конденсации, никакой прерывности в поведении вещества и, следовательно, должны считать вещество в точке Q газообразным. С этой точки зрения нет принципиального различия между газообразным и жидким состояниями.

Легко можно вычислить критические данные, если дано уравнение состояния, т. е. известны константы α и β . При этом надо только заметить, что изотерма обладает в критической точке, во-первых, горизонтальной касательной и, во-вторых, точкой перегиба, что дает условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (78)$$

Эти условия вместе с уравнением состояния (76) вполне определяют три величины p_k , v_k , T_k . Производя вычисление, получим:

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{\alpha}{\beta^2}; \quad v_k = 3\beta; \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{m}{R} \frac{\alpha}{\beta}, \quad (79)$$

что согласно приведенным выше данным дает для углекислоты:

$$\left. \begin{aligned} T_k &= 305^\circ = 273^\circ + 32^\circ \text{ C}, \\ p_k &= 62,5 \text{ ат}, \\ v_k &= 2,913 \text{ см}^3/\text{г}, \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

тогда как наблюдение дает согласно Амага (Amagat):

$$T_k = 273^\circ + 31,35^\circ \text{ C}; \quad p_k = 72,9 \text{ ат}; \quad v_k = \frac{1}{0,464} = 2,155 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Мы видим, что все же имеются значительные отклонения; устранить их пытались путем составления более сложных уравнений состояния с большим числом констант, находящихся в нашем распоряжении. Нет необходимости останавливаться на этом подробнее; заметим только, что еще ни для одного вещества не найдено универсального уравнения состояния.

Упомянем еще о замечательном результате ван-дер-Ваальса. Вместо того чтобы измерять давление в атмосферах или в $\text{дин}/\text{см}$, температуры в градусах Цельсия и удельные объемы в $\text{см}^3/\text{г}$, можно измерять их в кратных числах соответствующих критических величин. Следовательно, мы принимаем за единицу давления p_k , температуры T_k , удельного объема v_k . Заменяем, таким образом, переменные p , v , T , следующими:

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

которые введем в уравнение состояния ван-дер-Ваальса (76). Таким образом получим:

$$\left(p_k \pi + \frac{\alpha}{v_k^2 \varphi^2}\right)(v_k \varphi - \beta) = \frac{R}{m} T_k \tau,$$

а при подстановке сюда значения p_k , v_k , T_k согласно уравнению (79):

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (81)$$

Это уравнение — так называемое «*приведенное уравнение состояния*» не содержит более констант, зависящих от вещества, и таким образом, позволяет утверждать следующее: все вещества имеют одинаковое приведенное уравнение состояния. Это, действительно, подтверждается на многих веществах.

В § 25 мы составили ряд уравнений, позволяющих проверить первое начало термодинамики; уравнения эти следующие:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} - \frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p + (c_p - c_v) \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right]_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (60)$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad} + c_v \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad}\right]_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0, \quad (63)$$

$$(c_p - c_v) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ad} = c_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (69)$$

$$(c_p - c_v) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = 1, \quad (73)$$

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v = 0. \quad (75)$$

Из этих уравнений (60) и (73), равно как (63), (69) и (75), выражают одно и то же. Все встречающиеся в них величины определимы, — по крайней мере, принципиально — экспериментальным путем. Некоторые из них выводятся непосредственно из уравнения состояния, а именно величины:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right], \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v.$$

Эти величины можно найти прямо из уравнения состояния, и в таком случае получить простые соотношения между удельными теплоемкостями и константами α и β уравнения ван-дер-Ваальса. Однако те величины, которые снабжены индексом ad нельзя вывести из уравнения состояния, так как для их получения необходимо знать не только уравнения состояния, но, кроме того, знать особые условия адиабатического процесса; а это возможно только, если известно уравнение энергии $U = f(v, T)$, как мы уже видели при выводе адиабатических условий для идеального газа. Правда, уравнение энергии можно вычислить из уравнения состояния, но лишь с помощью второго начала термодинамики, о котором речь будет позже. Следовательно, если мы не хотим определять величины, снабженные индексом ad , непосредствен-

ным экспериментальным путем, то должны отказаться здесь от проверки соотношений (63), (69), (75). Напротив того, составим уравнения (60) и (73) в различных формах, выражающие одни и те же соотношения для вещества, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса. Из уравнения ван-дер-Ваальса (76) после дифференцирования следует:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2a\beta}{v^3}}{\frac{R}{m}} = \frac{-\frac{2a}{v^3} + \frac{2a\beta}{v^3} + \frac{RT}{m(v-\beta)}}{\frac{R}{m}}, \quad (82)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right]_v = \frac{1}{v-\beta}, \quad (83)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{m(v-\beta)}, \quad (84)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{m(v-\beta)}{R}, \quad (85)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\right]_p = \frac{m}{R}. \quad (86)$$

Тогда упомянутые уравнения примут следующий вид:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} - \frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v \left(\frac{RT}{m(v-\beta)} - \frac{2a}{v^2} + \frac{2a\beta}{v^3}\right) + \frac{c_p - c_v}{v-\beta} - \frac{R}{m(v-\beta)}, \quad (60a)$$

$$\frac{c_p - c_v}{\frac{R}{m}} + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_v \frac{RT}{m(v-\beta)} - \frac{2a}{v^2} + \frac{2a\beta}{v^3} - \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p \frac{v-\beta}{\frac{R}{m}} = 1. \quad (73a)$$

Здесь особенно ясно видно, что нельзя смешивать различные производные от c_p и c_v ; покажем здесь связь между ними, чтобы непосредственно доказать тождество уравнений (60a) и (73a). В уравнении (60a) независимыми переменными взяты T и v , в (73a) p и v . Рассмотрим c_p и c_v в уравнении (73a) как функции T и v и построим с этими функциями встречающиеся в уравнении (60a) выражения: $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$, $\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_v$, $\left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v$; в таком случае, очевидно, получим:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial c_p(p, v)}{\partial T}\right)_v &= \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_v \frac{R}{m(v-\beta)}, \\ \left(\frac{\partial c_v(p, v)}{\partial T}\right)_v &= \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_v \frac{R}{m(v-\beta)}. \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

Далее, если считать c_v один раз функцией T и v , а другой раз функцией p и v , имеем:

$$dc_v(v, T) = \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T dv = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT\right],$$

откуда следует важное для нас соотношение:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_v \left[\frac{2\alpha}{v^3} - \frac{RT}{m(v-\beta)^2}\right]. \quad (88)$$

При подстановке равенств (87) и (88) в уравнение (60а), последнее переходит непосредственно в уравнение (73а). Таким образом в нем нужно определить только величины c_p и c_v как функции p и v ; все остальное получается из уравнения состояния. Для идеального газа c_p и c_v — константы, и уравнение (73а) сводится к известному уравнению, справедливому для идеальных газов:

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

27. Круговые процессы; круговой процесс Карно.

Рассмотрим теперь любое вещество, состояние которого определяется полностью двумя переменными, например p и v . Следовательно, в плоскости p v каждое состояние соответствует точке и каждое изменение

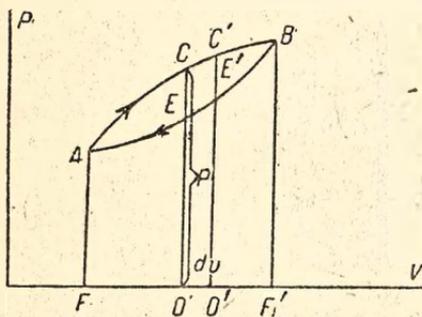


Рис. 18.

состояния соответствует последовательности точек, т. е. кривой. При выборе v абсциссой, а p ординатой кривая ABC (рис. 18) представит картину изменения состояния. Выясним прежде всего геометрически величину работы, производимой в связи с указанным изменением состояния. На кривой, представляющей изменение состояния, рассмотрим точку C , которой соответствуют координаты p и v , и соседнюю точку C' , с координатами $p+dp$, $v+dv$. Если провести через C и C'

две прямые, параллельные оси ординат, то они отсекут от оси абсцисс часть $DD' = dv$; длина DC' есть p , следовательно, площадь четырехугольника $DCC'D'$ равна $p dv$ с точностью до бесконечно малых величин высшего порядка. Но работа, произведенная при бесконечно малом изменении состояния от C до C' , есть $-p dv$; следовательно, площадь $CC'D'D$ равна абсолютной величине работы. Точно так же площадь фигуры, ограниченной линиями ACB , BF , $F'F$, FA , очевидно, по своей абсолютной величине равна $\int p dv$, т. е. работе, произведенной во время полного изменения состояния от A до B .

Рассмотрим теперь изменение состояния, при котором вещество точно так же переходит из A в B , но другим способом, так что ему соответствует кривая $AEE'B$: мы ведем вещество от A к B другим путем. В этом случае работа по абсолютной величине будет измеряться площадью фигуры $AEE'BFFA$. Здесь яснее всего видно, что работа зависит не только от начального и конечного состояний A и B , но существенно

и от способа перехода между этими обеими точками, т. е. от пути. Это — геометрическая интерпретация того факта, что $d'A$ не есть полный дифференциал функции переменных состояния. Обозначим работу на первом пути $ACC'B$ через A_1 , на втором пути $AE'E'B$ через A_2 ; при этом предполагается, что оба пути проходят в направлении от A к B . Но если обратить направление второго процесса так, чтобы он шел по направлению от B к A , как обозначено стрелкой на рис. 18, то работа на этом пути станет равной $-A_2$. Теперь соединим пути $ACC'B$ и $BE'EA$ в один и дадим ему направление $ACC'BE'EA$; эта замкнутая кривая представляет в таком случае изменение состояния, которое опять приводит тело обратно в начальное состояние A , представляя, как говорят, *круговой процесс*. Вся произведенная при этом работа складывается из произведенных на путях $ACC'B$ и $BE'EA$ отдельных работ, следовательно, равна $A_1 - A_2$. Опять таки, она равна площади той части плоскости $p\upsilon$, которая окружена замкнутой кривой состояния $ACC'BE'EA$. Следовательно, если замкнутая кривая на рис. 19 означает некоторый круговой процесс, то окруженная ею поверхность, заштрихованная на рисунке, по абсолютной величине равна работе, которая больше нуля, если процесс протекает в одном направлении, и меньше нуля, если он протекает в обратном направлении.

Легко уяснить себе, что если процесс происходит так, как указывает стрелка на рис. 19, то работа положительна; в противном случае она отрицательна. Поэтому можно установить следующее правило: обойдем замкнутую часть поверхности в указанном направлении; если эта часть поверхности остается слева от нас, то сообщенная работа положительна, в противном случае она отрицательна. Конечно, это правило приложимо лишь к диаграмме $p\upsilon$, т. е. когда пользуются p и υ как независимыми переменными. Так называемый индикатор Уатта в паровых машинах и газовых двигателях использует это физическое значение замкнутого контура с координатами p и υ ; он автоматически вычерчивает кривую состояния на соответствующей координатной бумаге; в таком случае окруженная поверхность позволяет вычислить работу за один период машины путем несложного расчета или механического интегрирования.

Сейчас мы рассмотрим специальный круговой процесс, введенный в науку в 1824 г. французским инженером и физиком Сади Карно (Sadi Carnot) — и названный по его имени *круговым процессом Карно*. Чтобы иметь возможность производить подсчеты, возьмем в качестве работающего вещества идеальный газ, относительно которого нам известны как уравнение энергии, так и уравнение состояния, или, что то же самое¹, относительно которого мы знаем кроме уравнения состояния также и адиабатическое условие.

Процесс Карно состоит из следующих четырех частей (ср. рис. 20).

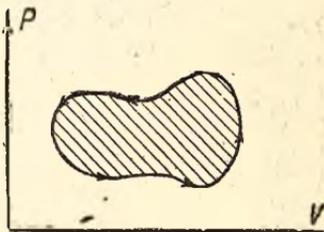


Рис. 19.

¹ Ср. изложенное в § 24 этой главы.

1. Единица массы упомянутого идеального газа имеет сначала удельный объем v_1 , давление p_1 , температуру T_1 (начальное состояние в точке 1. Расширяем газ изотермически до тех пор, пока давление и удельный объем не примут значений p_2, v_2 (точка 2).

2. Из состояния p_2, v_2, T_1 переводим газ путем адиабатического расширения, связанного с понижением температуры, в состояние 3, характеризующееся данными p_3, v_3, T_2 .

3. Начиная от точки 3 изотермически сжимаем газ при температуре T_2 до давления p_4 и удельного объема v_4 (состояние 4), которые выбираются так, чтобы

4. от p_4, v_4, T_2 вещество путем адиабатического сжатия снова было приведено в начальное состояние p_1, v_1, T_1 .

Далее, поведем весь процесс так, чтобы он протекал квазистатически, т. е. положим внутреннее давление, с точностью до бесконечно малой величины, равным внешнему, и затем в изотермических частях процесса сделаем разность температур бесконечно малой, что соответствует данному в § 22 определению квазистатического процесса.

Части кривых (1, 2) и (3, 4) являются равносторонними гиперболами как изотермы; линии (2, 3) и (4, 1), наоборот, представляют адиабатические кривые, которые, как раньше было установлено, идут круче изотерм. Поэтому всегда возможно так выбрать p_4 и v_4 , чтобы путем адиабатического процесса снова прийти к точке 1, так как через точку 1 проходит адиабата, которая пересекает изотерму T_2 . В соответствии с нашим изложением стрелки на рис. 20 указывают направление, в котором протекает процесс. Мы уже знаем, что заштрихованная часть поверхности представляет всю работу, которая

в нашем случае отрицательна, так как при выбранном направлении обхода контура эта поверхность остается вправо от нас. Так как согласно первому началу для кругового процесса $q + a = 0$, то, следовательно, должно быть введено извне положительное количество теплоты, сумма которой, измеренная в эргах, точно так же равна заштрихованной части поверхности. Это, конечно, может произойти только на изотермах, так как адиабаты характеризуются как раз отсутствием доставки теплоты. Работа a складывается из четырех частей: a_1, a_2, a_3, a_4 , которые соответствуют отрезкам (1, 2), (2, 3), (3, 4), (4, 1) и которые можно вычислить при помощи первого начала. Согласно уравнению (46) оно для идеальных газов выражается так:

$$c_v dT = d'q - p dv = d'q - \frac{RT}{mv} dv; \quad (46)$$

применим это уравнение сначала к отрезку (1, 2), на котором $T = T_1$ и, следовательно, $dT = 0$. Таким образом уравнение (46) примет вид:

$$d'q_1 = p dv,$$

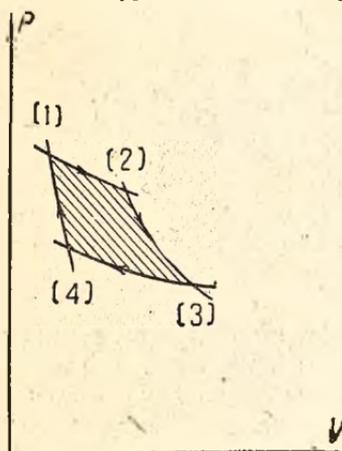


Рис. 20.

или после интегрирования от 1 до 2:

$$q_1 = \int_1^2 p dv = \frac{RT_1}{m} \int_1^2 \frac{dv}{v} = \frac{RT_1}{m} \lg \frac{v_2}{v_1}, \quad (89)$$

откуда для работы a_1 получается

$$a_1 = - \int_1^2 p dv = - \frac{RT_1}{m} \lg \frac{v_1}{v_2}. \quad (90)$$

q_1 есть количество теплоты, введенное извне; на этом отрезке q_1 положительно, так как $v_2 > v_1$; можно представить себе, что q_1 берется из теплового резервуара R_1 , с которым находится в соприкосновении идеальный газ в продолжение этой части процесса и из которого он получает теплоту путем теплопроводности; следовательно, температура резервуара должна быть выше T_1 . Но так как мы допускаем, что весь процесс протекает квазистатически, то можем принять, что температура резервуара выше T_1 только на бесконечно малую величину, т. е. что она практически равна T_1 ; для простоты сделаем резервуар таким большим, чтобы его температура при отдаче тепла нашему газу оставалась все время T_1 . В дальнейшем мы будем называть для краткости такой резервуар *бесконечно большим*. Так как $q_1 = -a_1$, то a_1 , введенная извне работа, отрицательна, т. е. тело производит работу наружу; «теплота превращается в работу».

На втором отрезке (2, 3), который принадлежит адиабате, $d'q = 0$; следовательно, согласно уравнению (46):

$$a_2 = - \int_2^3 p dv = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v (T_2 - T_1). \quad (91)$$

Работа, которая здесь также отрицательна, совершается за счет внутренней энергии газа, уменьшающейся по мере отдачи работы наружу.

Третий отрезок (3, 4) есть изотерма T_2 . Здесь, очевидно, имеем уравнения, аналогичные (89) и (90):

$$q_2 = \int_3^4 p dv = \frac{RT_2}{m} \int_3^4 \frac{dv}{v} = \frac{RT_2}{m} \lg \frac{v_4}{v_3}, \quad (92)$$

и

$$a_3 = - \int_3^4 p dv = - \frac{RT_2}{m} \lg \frac{v_3}{v_4}. \quad (93)$$

Здесь q_2 отрицательна и, следовательно, a_3 положительна. Следовательно, отрицательная теплота q_2 получается из второго резервуара R_2 или, лучше говоря, положительная теплота отдается от работающего газа резервуару R_2 ; так как процесс квазистатический, примем, что температура резервуара R_2 на бесконечно малую величину ниже T_2 ; далее, пусть R_2 будет также бесконечно большим, так что его температуру точно так же можно считать все время постоянной. В этой части процесса «работа превращается в теплоту».

Наконец, последний отрезок есть опять адиабата; опять, как в случае равенства (91), находим работу:

$$a_4 = - \int_4^1 p \, dv = \int_{T_2}^{T_1} c_v \, dT = c_v (T_1 - T_2); \quad (94)$$

работа a_4 положительна, и на величину этой работы повышается внутренняя удельная энергия газа, которая теперь достигает своего начального значения $c_v T_1$, как и должно быть при круговом процессе.

Заметим, что работы a_2 и a_4 на адиабатах равны и противоположны и, следовательно, взаимно исключаются из всей работы. Значит, вся работа будет равна:

$$a = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = a_1 + a_3 = \frac{RT_1}{m} \lg \frac{v_1}{v_2} + \frac{RT_2}{m} \lg \frac{v_3}{v_4}. \quad (95)$$

Это выражение можно еще упростить, если учесть, что состояния 2 и 3 или 4 и 1 получаются одно из другого посредством адиабатического процесса, уравнение которого для идеального газа согласно уравнению (52) выражается так:

$$T v^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} = \text{const.} \quad (52)$$

Применение его к состояниям 2 и 3, равно как к 4 и 1, дает

$$\left. \begin{aligned} T_1 v_2^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} &= T_2 v_3^{\frac{c_p - c_v}{c_v}}, \\ T_1 v_1^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} &= T_2 v_4^{\frac{c_p - c_v}{c_v}}; \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

разделив их почленно, получим отношение между четырьмя удельными объемами:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_1}{v_3}. \quad (97)$$

Тогда уравнение (95) можно написать так:

$$a = a_1 + a_3 = \frac{R}{m} (T_1 - T_2) \lg \frac{v_1}{v_2}. \quad (98)$$

Это вычисление можно применить к *любому* работающему веществу в том случае, если известно не только его уравнение состояния (как, например, у газа, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса), но и заранее известны адиабатические условия, или, что то же, уравнение энергии. Как уже неоднократно указывалось, для этого необходимо привлечь новое положение, так называемое второе начало термодинамики. Уже здесь можно предположить, что только оно придает процессу Карно его более общее значение.

Процесс Карно есть идеализация процесса, протекающего в паровой машине; на практике, конечно, нельзя произвести ни строго изотерми-

ческих ни строго адиабатических процессов, так же как и работающее вещество не есть идеальный газ; все же бросается в глаза сходство между процессом Карно и реальным процессом, если представить себе последовательность процессов в паровой машине.

В термодинамических машинах дело обстоит так, что для человечества представляет экономический интерес дробь $\left| \frac{a}{q_1} \right|$, потому что q_1 есть энергия, притекающая от котла, которая должна оплачиваться, а a — полученная работа, произведенная машиной; поэтому $\eta = \left| \frac{a}{q_1} \right|$ называют «термодинамическим коэффициентом полезного действия» машины. Эту величину мы вычислим для процесса Карно, что, конечно, возможно пока только для идеального газа. Так как $a = -(q_1 + q_2) = -q$, то можем написать:

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1}. \quad (99)$$

Таким образом согласно уравнению (93) и (89) находим:

$$\eta = \frac{\frac{R}{m} (T_1 - T_2) \lg \frac{v_2}{v_1}}{\frac{R}{m} T_1 \lg \frac{v_2}{v_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (100)$$

т. е. он равен разности абсолютных температур, между которыми протекает процесс, деленной на абсолютную температуру более нагретого резервуара. Следовательно, коэффициент полезного действия во всяком случае не зависит от специальной природы выбранного идеального газа, например от его молекулярного веса, удельной теплоемкости и т. д.; он зависит только от абсолютных температур, между которыми работает газ. Позже мы увидим, что этот результат вообще не зависит от вещества, участвующего в процессе Карно; однако это выяснится лишь на основании так называемого второго начала. Уравнения (99) и (100) можно соединить, причем устраняется η . Таким образом получается:

$$\frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

или в симметричной форме:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0, \quad (101)$$

или

$$\sum \frac{q}{T} = 0.$$

Из вышесказанного понятно, что и это уравнение можно с помощью второго начала обобщить описанным образом.

Каков же результат процесса Карно? Газ в конце процесса снова находится в таком же точно состоянии, как раньше, так как описал круговой процесс. Напротив, из теплового резервуара R абсолютной темпе-

ратуры T_1 взято положительное количество теплоты q_1 , а резервуару R_2 , имеющему более низкую температуру T_2 , придано также положительное количество теплоты $-q_2 = q_2'$; одновременно на систему воздействовала извне отрицательная внешняя работа $a = -(q_1 + q_2) = q_2' - q_1$ или отдана наружу положительная работа $a' = -a = q_1 - q_2'$. Следовательно, количество теплоты $q_1 - q_2'$ при температуре T_1 превращено в работу a' , а количество теплоты q_2' при температуре T_1 перешло к более низкой температуре T_2 . Следовательно, в процессе Карно — на это опять указывает выше отмеченная аналогия его с термодинамическими машинами — мы имеем средство отнимать теплоту от нагретых тел (резервуаров) и превращать ее (по крайней мере, отчасти) в работу.

Но процесс может протекать и в обратном направлении, так как он ведется квазистатически; для этого необходимы лишь бесконечно малые изменения давления и температуры. В таком случае q_1 , q_2 и a меняют свои знаки и в результате положительная работа a будет внедрена в систему извне и исчезнет как работа; из резервуара с более низкой температурой T_2 отнимется положительное количество теплоты q_2 , а в резервуар с более высокой температурой передается положительное количество теплоты $q_1' = -q_1$; оно равно работе, сообщенной системе, т. е. равно $a = -(q_1 + q_2) = q_1' - q_2$; газ в конце процесса находится снова в начальном состоянии.

Если, наконец, мы заставим процесс пройти один раз в прямом, а затем в обратном направлении, то полный эффект будет равен нулю; работа не производится и не получается; резервуары остаются без изменений, газ тоже. Произведенные первым процессом изменения в природе, которые мы только что перечислили, полностью компенсируются обратным процессом.

В круговом процессе Карно мы имеем пример процесса, называемого *обратимым*, потому что посредством соответствующих приспособлений его можно полностью заставить идти в обратном направлении, причем *в природе не остается ни малейшего изменения*. Такими процессами мы займемся ближе в следующей главе.

§ 28. Политропические процессы; обобщенный процесс Карно.

В § 24 и 25 мы применили первое начало к следующим четырем специальным процессам: *изохорическому* ($dv = 0$), *изобарному* ($dp = 0$), *изотермическому* ($dT = 0$) и *адиабатическому* ($d'q = 0$). Теперь рассмотрим более общий процесс, аналитическую формулировку которого составим следующим образом. В каждом из названных случаев мы можем придать удельной теплоемкости работающего вещества, например идеального газа, такое значение, какое характерно как раз для рассматриваемого процесса. При изохорическом процессе упомянутая удельная теплоемкость есть c_v , т. е. теплоемкость при постоянном объеме; при изобарном она соответственно есть c_p (удельная теплоемкость при постоянном давлении); при изотермическом процессе газ ведет себя так, как будто бы имеет бесконечно большую удельную теплоемкость; наконец, в случае адиабатического процесса газу придется удельная

теплоемкость 0, так как температура изменяется без притока теплоты. Следовательно, мы знаем уже четыре специальных значения удельной теплоемкости:

$$c_{ad} = 0; c_v; c_p; c_{изот} = \infty.$$

Между тем, с одной стороны; существует еще бесконечно большое число положительных значений теплоемкости, которые мы назовем γ , а с другой стороны, легко понять, что физически допустимы также все отрицательные значения γ от $-\infty$ до 0, потому что можно ввести в вещество положительную теплоту и одновременно так его расширить, что температура его понизится. Каждому значению γ между $-\infty$ и $+\infty$ соответствует определенный вид изменения состояния, производимого в веществе. Такие процессы, при которых работающему веществу придается любая постоянная удельная теплоемкость γ , называются вообще *политропическими процессами*, а представляющие их кривые на поверхности $p v$ — соответственно *политропическими кривыми*, или, короче, *политропами*.

Следовательно, изобары $p = \text{const}$, изохоры $v = \text{const}$, изотермы $p v = \text{const}$ и адиабаты $p v^\chi = \text{const}$ представляют частные случаи политроп.

Через каждую точку поверхности $p v$ можно провести изотерму и адиабату, наклон которых к оси абсцисс мы определим. Из уравнения изотермы получается значение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{изот} = -\frac{p}{v}, \quad (102)$$

тогда как для адиабаты

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ад} = -\frac{\chi p}{v}. \quad (103)$$

Так как $\chi = \frac{c_p}{c_v} > 1$, то адиабата наклонена к оси абсцисс сильнее изотермы, как мы установили раньше.

Произведем аналогичное исследование для любой политропы. Согласно определению ее, работающему веществу придается во время политропического изменения состояния постоянная удельная теплоемкость γ , величина которой может, впрочем, иметь любое значение между $-\infty$ и $+\infty$. В случае единицы массы идеального газа первое начало дает равенство

$$c_\gamma dT = d'q - p dv = \gamma dT - p dv; \quad (104)$$

или после подстановки значения p :

$$(c_\gamma - \gamma) dT + \frac{R}{m} \frac{T}{v} dv = 0, \quad (105)$$

уравнение, которое после деления на T можно интегрировать:

$$(c_\gamma - \gamma) \lg T + \frac{R}{m} \lg v = \text{const.}$$

Если принять во внимание, что $\frac{R}{m} = c_p - c_v$ и перейти от логарифмов к числам, то последнее уравнение принимает вид

$$T^{c_p - \gamma} v^{c_p - c_v} = \text{const},$$

или также:

$$T v^{\frac{c_p - c_v}{\gamma - 1}} = \text{const}. \quad (106)$$

Это уравнение представляет, таким образом, политропу на поверхности T_v . Отсюда вместе с уравнением состояния получается уравнение политропы на поверхности $p v$:

$$p v^{\frac{c_p - \gamma}{\gamma - 1}} = \text{const}, \quad (107)$$

которое при частных значениях γ , рассмотренных выше, переходит в изобару, изохору, изотерму или адиабату, как и должно быть. Наклонение общей политропы к оси абсцисс получается согласно уравнению (107):

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\text{политр}} = -\frac{c_p - \gamma}{c_v - \gamma} \frac{p}{v}, \quad (108)$$

а коэффициент $\frac{c_p - \gamma}{c_v - \gamma}$ может иметь любое значение между $-\infty$ и $+\infty$.

Следующая таблица показывает, как изменяется $\frac{c_p - \gamma}{c_v - \gamma}$, когда γ проходит весь промежуток от $-\infty$ до $+\infty$:

$\gamma =$	$-\infty$	0	c_v	c_p	$+\infty$
$\frac{c_p - \gamma}{c_v - \gamma} =$	+1	$\frac{c_p}{c_v} > 1$	$\pm \infty$	0	+1

На рис. 21 эта зависимость показана графически.

Если рассматривать круговой процесс, представленный в виде окружности на поверхности $p v$, то каждый линейный элемент окружности на поверхности будет соответствовать другому значению γ , следовательно, также и другому значению $\frac{c_p - \gamma}{c_v - \gamma}$. Читателю предоставляется провести этот простой пример самому.

Уравнение политропы (106) или (107) или также дифференциальное уравнение (105), очевидно, имеет большое сходство с уравнением адиабаты. Просматривая вывод этих уравнений, легко заметить, что уравнение политропы, как и уравнение адиабаты были получены только потому, что мы смогли использовать кроме уравнения состояния также известное уравнение энергии идеального газа $u = c_v T + \text{const}$. Для вещества же, для которого u не дана как функция переменных состояния,

уравнение политропы можно получить при помощи второго начала, так как второе начало позволяет вывести уравнение энергии, если известно уравнение состояния.

Рассмотрим круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух политроп с той же постоянной γ . Разница с процессом Карно состоит, следовательно, в том, что адиабаты заменены подобными политропами (рис. 22). Идеальный газ (именно единица массы его) расширяется изотермически от точки 1 [p_1, v_1, T_1] до точки 2 [p_2, v_2, T_1]; одновременно принимается из бесконечно большого резервуара с температурой T_1 количество теплоты q_1 ; следовательно, эта часть совпадает с процессом Карно, и вследствие этого a_1 и q_1 имеют значения, которые даны уравнениями (89) и (90):

$$-a_1 = +q_1 = \frac{RT_1}{m} \lg \frac{v_2}{v_1}.$$

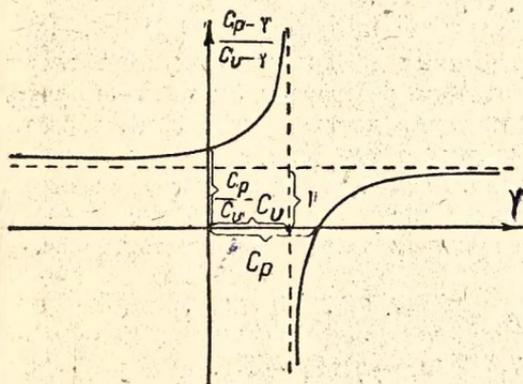


Рис. 21.

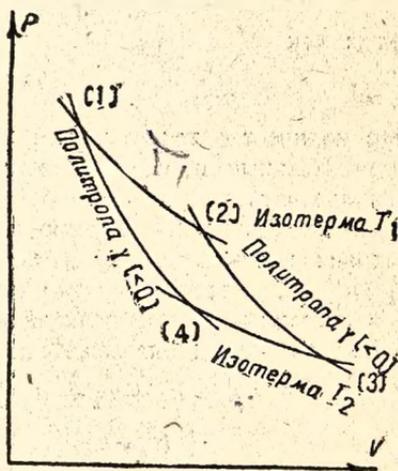


Рис. 22.

От точки 2 доходим путем политропического расширения до точки 3, которая определяется значением [p_3, v_3, T_2]. Согласно дифференциальному уравнению политропы здесь оказывается:

$$(c_p - \gamma) dT = -p dv,$$

следовательно,

$$a_2 = (c_p - \gamma) (T_2 - T_1),$$

в то время как согласно определению политропы количество теплоты q_2 оказывается равным

$$q_2 = \gamma (T_2 - T_1).$$

Так как $T_2 < T_1$, то для того, чтобы было $q_2 > 0$, что мы примем, надо выбрать $p < 0$. Это положительное количество теплоты q_2 должно быть доставлено идеальному газу, совершающему круговой процесс, из резервуара квазистатическим образом. Для этого температура резервуара

во время политропического расширения газа должна соответствующим образом понижаться от T_1 до T_2 . Проще всего этого можно достичь, беря в качестве резервуара также идеальный газ и заботясь о том (адиабатически изменяя объем этого газа), чтобы его температура всегда лишь бесконечно мало превышала температуру «рабочего газа».

От состояния 3 достигаем состояния 4 [p_4, v_4, T_2] опять по изотерме и, как при процессе Карно, имеем согласно уравнениям (92) и (93):

$$-a_3 = q_3 = \frac{RT_2}{m} \lg \frac{v_4}{v_3}.$$

Наконец, снова возвращаемся к состоянию 1 по политропе при тех же постоянных γ , после чего круговой процесс закончен. Здесь работа, очевидно, равна

$$a_4 = (c_v - \gamma)(T_1 - T_2),$$

тогда как

$$q_4 = \gamma(T_1 - T_2).$$

Это количество теплоты при допущенных предположениях оказывается отрицательным и, следовательно, отдается резервуару. Здесь можно опять использовать тот же резервуар, который доставил количество теплоты q_2 , причем опять необходимо заботиться о том, чтобы были выполнены условия квазистатического перехода. Так как сверх того, очевидно, $q_4 = -q_2$, то этот резервуар получит в точке 1 снова всю свою теплоту и в остальных отношениях также придет в свое начальное состояние.

Полная работа оказывается:

$$a = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = \frac{RT_1}{m} \lg \frac{v_1}{v_2} + \frac{RT_2}{m} \lg \frac{v_3}{v_4} + \\ + (c_v - \gamma)(T_2 - T_1) + (c_v - \gamma)(T_1 - T_2).$$

Два последних члена уничтожаются, как при работе, производимой на адиабатах при процессе Карно. Если, далее, представить, что, с одной стороны, v_2 и v_3 , с другой стороны, v_1 и v_4 получаются один из другого политропическим образом, то согласно уравнению (106) оказывается:

$$T_1 v_2^{\frac{c_p - c_v}{c_v - \gamma}} = T_2 v_3^{\frac{c_p - c_v}{c_v - \gamma}}, \\ T_1 v_1^{\frac{c_p - c_v}{c_v - \gamma}} = T_2 v_4^{\frac{c_p - c_v}{c_v - \gamma}},$$

и после деления получается

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Тогда выражение для работы a примет следующий вид:

$$a = a_1 + a_2 = \frac{R}{m} \lg \frac{v_1}{v_2} (T_1 - T_2).$$

Для всей (положительной и отрицательной) сообщенной теплоты оказывается, так как $q_2 = -q_4$,

$$q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = q_1 + q_3 = \frac{RT_1}{m} \lg \frac{v_2}{v_1} + \frac{RT_2}{m} \lg \frac{v_1}{v_2} = \\ = -\frac{R}{m} \lg \frac{v_1}{v_2} (T_1 - T_2),$$

следовательно, $a + q = 0$, как и должно быть при всяком круговом процессе.

Термодинамический коэффициент полезного действия, т. е. отношение между произведенной работой и положительной доставленной теплотой можем по смыслу выразить так:

$$\eta = \left| \frac{a}{q_1 + q_2} \right|,$$

так как здесь теплота будет доставляться не только на первой изотерме, но также и на первой политропе. Таким образом для коэффициента полезного действия получается:

$$\eta = \frac{\frac{R}{m} (T_1 - T_2) \lg \frac{v_1}{v_2}}{\frac{R}{m} T_1 \lg \frac{v_1}{v_2} + \gamma (T_2 - T_1)}. \quad (109)$$

Эта величина меньше, чем при процессе Карно. Правда, можно было бы определить здесь коэффициент полезного действия иначе, потому что количество теплоты q_2 , принятое на первой политропе, будет отдано снова на второй политропе, и можно даже допустить, что отдача происходит в тот же резервуар, который раньше доставил теплоту q_2 . В таком случае этот резервуар находится по окончании одного цикла машины опять в начальном состоянии, и при вычислении коэффициента полезного действия можно пренебречь количеством теплоты q_2 . В таком случае оказалось бы, что

$$\eta = \left| \frac{a}{q_1} \right| = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (109a)$$

а эта величина как раз равна коэффициенту полезного действия процесса Карно. Таким образом, смотря по тому, какое определение мы дадим коэффициенту полезного действия, мы приходим к положению, что обобщенный процесс Карно обладает меньшим или таким же коэффициентом полезного действия, как самый процесс Карно.

В литературе возникали споры относительно этого, но в основном они сводятся к тому, что смешиваются по существу разные определения. Мы придерживаемся прежнего определения, выраженного уравнением (109), и, следовательно, утверждаем, что коэффициент полезного действия «обобщенного процесса Карно» меньше коэффициента полезного действия обыкновенного процесса Карно. Позже мы докажем (§ 38), что не существует процесса, обладающего большим коэффициентом полезного действия, чем процесс Карно; что, напротив, все процессы, отклоняющиеся

от процесса Карно, обладают меньшим коэффициентом полезного действия, чем этот последний. Вышеприведенный случай представляет пример этого общего положения.

29. Химические реакции без изменений объема.

Особенно важную область применения первого начала представляют химические реакции. Из них мы прежде всего рассмотрим те, которые протекают без изменений объема, т. е. без производства внешней работы. К этому близко подходят реакции между твердыми и жидкими веществами, так как при них изменения объема ничтожны. Наоборот, отсюда, вообще говоря, исключены реакции, в которых принимают участие газы, потому что происходящие при этом изменения объема, т. е. внешние работы, обычно бывают значительными. Поэтому здесь мы рассмотрим лишь газовые реакции, которые протекают в закрытых сосудах; остальные мы будем исследовать в следующем параграфе.

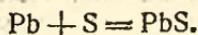
Первое начало принимает здесь вследствие отсутствия внешней работы простую форму:

$$U_2 - U_1 = Q. \quad (110)$$

U_1 означает внутреннюю (химическую) энергию вещества *перед* реакцией, U_2 — ее же *после* реакции, Q — сообщенную извне теплоту. Можно видеть также, что и в этом частном случае введенное извне количество теплоты зависит только от начального и конечного состояний системы, *но не от пути*, пройденного системой.

Химические процессы можно разделить на два больших класса: на такие, при которых необходим приток внешней теплоты, и такие, которые, наоборот, отдают теплоту наружу. В термохимии первые называются *эндотермическими*, а последние, значительно более частые, *экзотермическими* процессами. Далее, в противоположность нашему способу написания, *отдаваемые* системой количества теплоты там считаются *положительными*, поэтому *экзотермические процессы*, т. е. такие, в которых при нашем способе выражения вводится *отрицательная* теплота, называются процессами с положительным тепловым эффектом, а эндотермические — процессами с отрицательным тепловым эффектом. В дальнейшем мы будем придерживаться нашего способа обозначения¹.

Вместе с тем необходимо ввести целесообразную символику. Химик пишет реакцию, допускающую образование молекулы PbS из атома Pb и атома S, следующим образом:



¹ Тем не менее, наши термохимические уравнения совпадают с уравнениями химиков; это, очевидно, зависит от того, что при обеих формулировках дело идет о том же самом (принцип сохранения энергии), только химики пишут вместо уравнения (110):

$$U_1 - U_2 = -Q = +Q' \quad (110a)$$

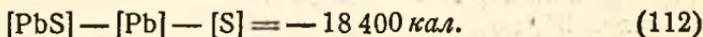
и относят знаки к величине Q' .

Это, действительно, правильно указывает начальные и конечный продукты и их относительные количества, но ничего не говорит об энергетических соотношениях. Напротив, мы будем впредь обозначать химическим символом, например Pb, не только вещество, но вместе с тем и внутреннюю энергию атома или молекулы этого вещества. Следовательно, мы понимаем под Pb (внутреннюю) энергию атома Pb, под S энергию атома S, под PbS энергию молекулы PbS. Чтобы быть еще точнее, мы будем придерживаться следующего условия: твердые вещества мы означаем прямыми скобками [], жидкие круглыми (), газообразные извилистыми { } скобками. Следовательно, например $[H_2O]$ означает энергию молекулы (моля) льда, (H_2O) — энергию моля жидкой воды, $\{H_2O\}$ — энергию моля водяного пара.

Чтобы написать таким способом вышеупомянутую термохимическую реакцию, мы должны ввести следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= [Pb] + [S], \\ U_2 &= [PbS]. \end{aligned} \right\} \quad (111)$$

Этим мы говорим, что энергия начального состояния есть энергия атома Pb и атома S; энергия конечного состояния U_2 равна энергии моля сернистого свинца (той же температуры). Измерение Гесса (Hess) показало, что реакция дает положительный тепловой эффект, равный 18 400 кал; следовательно, Q надо полагать равным — 18 400 кал, а полное термохимическое уравнение поэтому гласит:



Понятно само собой, что U_1 и U_2 измеряются здесь не в эргах, но в калориях.

В виде следующего примера рассмотрим таяние молекулы льда при 0° С. Здесь имеем:

$$U_1 = [H_2O], \quad U_2 = (H_2O);$$

теплота плавления на грамм составляет 80 кал, следовательно, $Q = 18 \cdot 80$ кал, так как 18 есть молекулярный вес воды. Следовательно, термохимическое уравнение для этого процесса гласит:

$$(H_2O) - [H_2O] = 18 \cdot 80 \text{ кал;} \quad (113)$$

значит, это процесс с отрицательным тепловым эффектом, или эндотермическая реакция.

Такие примеры можно приводить неограниченно, для чего читатель должен быть отослан к специальным работам по термохимии.

Проверку первого начала можно предпринять следующим образом: так как энергия U зависит только от состояния в данный момент, то должно быть безразлично, каким образом происходит переход от начального состояния к конечному. Если одна и та же реакция приводит разными путями от того же начального состояния к тому же конечному состоянию, то в соответствии с этим тепловой эффект должен быть,

как мы уже упоминали выше, в обоих случаях одинаковым (при условии, кроме того, что возможно пренебречь внешней работой). Это следствие из первого начала, действительно, оправдывается; замечательно, что оно было экспериментально найдено Гессом уже в 1840 г. еще до того, как был установлен закон сохранения энергии в общем виде, и названо им *законом постоянства тепловых сумм*. Следующий пример Гесса может пояснить вышесказанное.

Возьмем в виде исходного вещества одну граммоллекулу H_2SO_4 и две граммоллекулы NH_3 в бесконечно разбавленном водном растворе, что напишем так: $(2NH_3 \cdot aq)$. Следовательно,

$$U_1 = (H_2SO_4) + (2NH_3 \cdot aq).$$

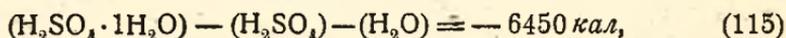
Из этого образуется сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$ в водном растворе, также в бесконечном разведении; следовательно,

$$U_2 = ((NH_4)_2SO_4 \cdot aq).$$

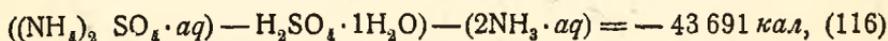
При реакции возникает положительный тепловой эффект, равный 50166 кал^1 . Следовательно, термохимическое уравнение имеет вид:



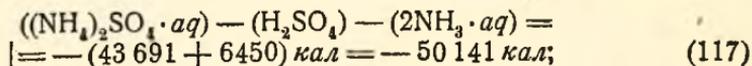
Вместо того чтобы исходить из концентрированной серной кислоты, которую соединяем с бесконечно разведенным (NH_3) , можно, например, сначала прибавить один моль (H_2O) к молю (H_2SO_4) и лишь затем ввести $(2NH_3 \cdot aq)$. В таком случае получаем следующее уравнение:



т. е. при растворении 1 моля H_2SO_4 в 1 моле воды освобождается 6450 кал . Далее получается:



т. е. если к этой растворенной в 1 моле воды серной кислоте прибавить бесконечно разведенный NH_3 , то освободятся 43691 кал . Складывая уравнения (115) и (116), получим:

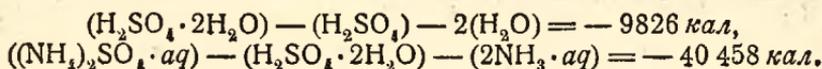


следовательно, получаем величину, почти вполне совпадающую с уравнением (114). Один моль воды в уравнении (117) включен, конечно, в обозначение aq .

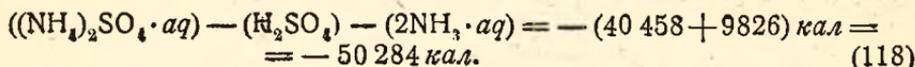
Гесс провел этот пример еще дальше, причем он сначала разводил H_2SO_4 в 2 молях воды и только тогда соединял ее с $(2NH_3 \cdot aq)$. Он

¹ У самого Гесса числа другие; здесь они пересчитаны на граммоллекулу H_2SO_4 , что, конечно, не меняет существа дела.

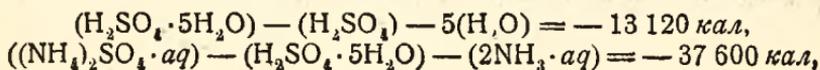
таким же образом повторял опыт, разводя H_2SO_4 5 молями воды и т. д. При этом он нашел следующее:



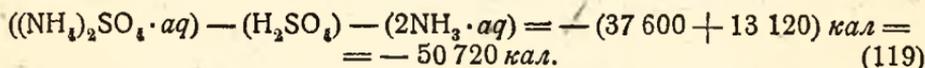
При сложении этих уравнений получается:



Соответственно было получено:

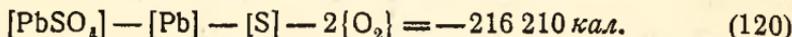


и сложение дает опять:

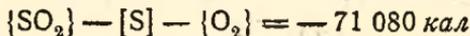


При сравнении тепловых эффектов в уравнениях (114), (117), (118) и (119), они оказываются тождественными в пределах погрешности опыта, как этого требует первое начало.

Мы упомянули выше, что при реакциях, в которых принимают участие газообразные составные части, следует вообще принимать во внимание производимую работу. Но если такие реакции производить в так называемой *бомбе Бертло*, т. е. в закрытом сосуде, чем вынуждается постоянство объема, то они также подпадают под действие закона постоянства тепловых сумм. Сюда относится пример образования серно-кислого свинца следующими двумя путями. С одной стороны, найдено:



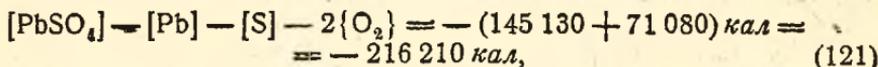
Но, с другой стороны,



и



и сложение дает:



следовательно, результат совершенно совпадает с числом, полученным первым путем.

Можно, наоборот, использовать первое начало для определения косвенным путем теплового эффекта реакций, которые непосредственно

или совсем не происходят при существующих условиях или не могут быть измерены. Пусть это относится, например, к реакциям, которые мы обозначим символически:

$$(AB) = (A) + (B).$$

Требуемые величины можно найти следующим образом, если A и B вступают в реакцию с другими веществами C и D :

$$(AC) - (A) - (C) = \alpha, \quad (a)$$

$$(BD) - (B) - (D) = \beta. \quad (b)$$

Далее, вещества C и D могут вступить в следующее соединение:

$$(CD) - (C) - (D) = \gamma, \quad (c)$$

и, наконец, может произойти еще следующая реакция:

$$(AB) + (CD) - (AC) - (BD) = \delta. \quad (d)$$

Вычитая уравнение (c) из уравнения (d) и складывая (a) и (b) с (d), получим:

$$(AB) - (A) - (B) = \alpha + \beta + \delta - \gamma.$$

Но это не что иное, как термохимическое уравнение искомой реакции. Вот пример: требуется найти теплоту соединения углерода и кислорода в окись углерода, что недоступно экспериментальному определению. Напротив, известны следующие реакции:

$$\{CO_2\} - [C] - \{O_2\} = -97\,000 \text{ кал.}, \quad (122)$$

$$\{CO_2\} - \{CO\} - \frac{1}{2}\{O_2\} = -68\,000 \text{ кал.} \quad (123)$$

Одно представляет образование двуокиси углерода из углерода и кислорода, другое — из окиси углерода и кислорода. Вычитая, получаем искомое уравнение:

$$\{CO\} - [C] - \frac{1}{2}\{O_2\} = -\boxed{29\,000 \text{ кал.}} \quad (124)$$

Наконец, первое начало позволяет сделать общее заключение относительно зависимости теплового эффекта любой реакции от температуры реакции. Пусть происходит химический процесс по схеме:

$$m_1(A) + m_2(B) = m_1'(C) + m_2'(D),$$

т. е. m_1 грамм вещества A соединяется с m_2 граммами вещества B , образуя m_1' грамм вещества C и m_2' грамм вещества D . Тепловой эффект реакции обозначим, как всегда, через $-Q$, причем теперь прибавим аргумент: $-Q(T)$, чтобы выразить зависимость Q от T . Удельные тепло-

емкости участвующих в реакции веществ пусть будут c_1, c_2, c_1', c_2' . Рассмотрим следующий процесс:

1. Искомая реакция происходит (слева направо) при температуре T ; она дает тепловой эффект $-Q(T)$; затем мы нагреваем образующиеся продукты реакции от температуры T до $T+dT$, что требует доставки теплоты $(m_1'c_1' + m_2'c_2')dT$. Следовательно, всего введено извне следующее количество теплоты:

$$Q(T) + (m_1'c_1' + m_2'c_2')dT.$$

2. То же самое конечное состояние получаем следующим образом. Нагреваем начальные продукты A и B до температуры $T+dT$, для чего требуется доставка теплоты $(m_1c_1 + m_2c_2) dT$ калорий. Затем предоставляем реакции идти при температуре $T+dT$, что дает тепловой эффект $-Q(T+dT)$. Следовательно, при этом втором пути вся доставленная извне теплота равна

$$Q(T+dT) + (m_1c_1 + m_2c_2)dT.$$

Согласно первому началу оба уравнения должны быть равны между собой; следовательно,

$$Q(T) + (m_1'c_1' + m_2'c_2')dT = Q(T+dT) + (m_1c_1 + m_2c_2)dT;$$

применяя теорему Тейлора и ограничиваясь линейными членами, находим:

$$Q(T+dT) = Q(T) + \frac{dQ}{dT}dT;$$

тогда окончательно следует:

$$\frac{dQ}{dT} = m_1'c_1' + m_2'c_2' - (m_1c_1 + m_2c_2),$$

или, распространяя на реакцию с любым числом компонентов:

$$\frac{dQ}{dT} = \sum_{\nu} m_{\nu}'c_{\nu}' - \sum_{\nu} m_{\nu}c_{\nu}. \quad (125)$$

$\sum_{\nu} m_{\nu}'c_{\nu}'$ есть «полная теплоемкость» системы *после* реакции, а $\sum_{\nu} m_{\nu}c_{\nu}$ то же *перед* реакцией. Следовательно, температурный коэффициент теплового эффекта равен разности теплоемкостей реагирующих веществ *после* реакции и *перед* нею.

Простейший пример представляет таяние льда при 0° . 1 г льда превращается в 1 г воды посредством прибавления 80 кал. Следовательно, $m_1 = m_1' = 1$; все остальные m равны нулю. Далее, удельная теплоемкость воды равна $c_1' = 1$, льда $c_1 = 0,501$; следовательно,

$$\sum m_{\nu}'c_{\nu}' - \sum m_{\nu}c_{\nu} = 0,499 = \frac{dQ}{dT}.$$

С другой стороны, непосредственное определение теплоты плавления при различных температурах дает согласно Петтерсону значение $\frac{dQ}{dT} = 0,50$; следовательно, действительно, оказывается полное совпадение.

При многих соединениях с большою степенью точности справедливо равенство: $\sum m, c_v = \sum m, c_p$ (так называемое правило Джоуля-Коппа); следовательно, в этом случае тепловой эффект реакции совершенно не зависит от температуры.

30. Химические реакции с изменением объема.

Если в реакции участвуют газообразные вещества и она происходит не в замкнутом сосуде, например, не в бомбе Берглю, то следует принимать во внимание внешнюю работу, в большинстве случаев — работу постоянного внешнего давления воздуха p_0 . В таком случае справедливо первое начало в своей общей форме:

$$U_2 - U_1 = Q - \int_1^2 p_0 dV = Q + p_0(V_1 - V_2), \quad (126)$$

если V_1 и V_2 обозначают объемы газообразных составных частей до и после реакции; изменениями объема твердых и жидких составных частей можно пренебречь. Внешней работе $A_{12} = p_0(V_1 - V_2)$ можно дать приближенное выражение, если рассматривать все газообразные составные части как идеальные газы, что допустимо в известных границах. Если имеем до реакции M_1 граммов газообразных составных частей, а после реакции их оказывается M_2 граммов, то получим, умножая уравнение состояния на M_1 и M_2 и замечая, что $M_1 v_1 = V_1$ и $M_2 v_2 = V_2$, следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} p_0 V_1 &= RT \frac{M_1}{m_1} = RT n_1, \\ p_0 V_2 &= RT \frac{M_2}{m_2} = RT n_2. \end{aligned} \right\} \quad (127)$$

При этом m_1 и m_2 означают химические молекулярные веса или средние молекулярные веса газов до и после реакции, если, как часто бывает, дело идет о газовой смеси. Соответственно этому, числа

$$\frac{M_1}{m_1} = n_1 \quad \text{и} \quad \frac{M_2}{m_2} = n_2$$

выражают количество грамммолекул газа до и после процесса. При этом первое начало можно написать так:

$$U_2 - U_1 = Q + \frac{RT}{J} (n_1 - n_2). \quad (128)$$

При этом последний член правой стороны разделен на механический эквивалент теплоты J , чтобы выразить его в калориях, как и остальные

члены. В абсолютной системе единиц $R = 8,313 \cdot 10^7$ эрг/град; его можно перевести в «калории на градус», разделив на механический эквивалент тепла $J = 4,19 \cdot 10^7$. Таким образом получим из уравнения (128) следующее равенство, где все величины выражены в калориях:

$$U_2 - U_1 = Q + \frac{8,313 \cdot T(n_1 - n_2)}{4,19} = Q + 1,985 T(n_1 - n_2). \quad (129)$$

Возьмем сначала для примера реакцию, происходящую в соответствии с уравнением (123), если она производится в бомбе Бертло.

После реакции имеем 1 моль двуокиси углерода $\{CO_2\}$, следовательно, до реакции мы имели $1/2$ моля кислорода $1/2 \{O_2\}$, следовательно, $n_1 = 1/2$; отсюда находим $n_1 - n_2 = -1/2$, и стало быть, если реакция происходит при атмосферном давлении и $0^\circ C$, на правой стороне надо бы было согласно уравнению (129) добавить выражение $-1,985 \cdot 1/2 \cdot 273$, что составляет почти 270 кал. Следовательно, в этом случае тепловой эффект реакции был бы на 270 кал больше.

Другой пример представляет сжогение 1 моля H_2 в $1/2$ моля O_2 с образованием жидкой воды, при $20^\circ C$ и все время при атмосферном давлении. Если эта реакция дает в бомбе Бертло тепловой эффект $-Q$, то теперь она дает отличную от нее величину $-\bar{Q}$, которая вычисляется следующим образом: $n_2 = 0$, так как после процесса газ более не существует; $n_1 = 3/2$, так как перед процессом имели 1 моль H_2 и $1/2$ моля O_2 , следовательно, всего $3/2$ моля газа. Так как $T = 293^\circ$, то, следовательно, согласно уравнению (129) термохимическое уравнение имеет вид:

$$(H_2O) - \{H_2\} - 1/2 \{O_2\} = Q + 1,985 \cdot 3/2 \cdot 293 = Q + 880 \text{ кал} = \bar{Q}.$$

Следовательно, теперь тепловой эффект реакции на 880 кал меньше, чем раньше при опыте в бомбе Бертло.

К рассматриваемым здесь реакциям при постоянном внешнем давлении можно подойти также несколько иначе. Первое начало, сформулированное уравнением (126), можно написать так:

$$(U_2 + p_0 V_2) - (U_1 + p_0 V_1) = Q. \quad (126a)$$

Согласно Д ж и б б с у, величину

$$U + p_0 V = J \quad (130)$$

называют *тепловой функцией при постоянном давлении*, или короче, *тепловой функцией*. Тогда уравнение (126a) примет следующий вид:

$$J_2 - J_1 = Q. \quad (131)$$

Это значит, что в процессах при постоянном внешнем давлении тепловой эффект также зависит только от начального и конечного состояний системы, аналогично тому, как при отсутствии внешней работы; только там [в уравнении (110)] слева стоит внутренняя энергия U , здесь же тепловая функция J . Поэтому часто относят символы $[X]$, (X) , $\{X\}$ не к U , но непосредственно к J . Величина J играет теперь в технике значительную роль и называется «теплосодержанием»; это обозначение понятно из уравнения (131). К этому мы еще вернемся в пятой главе.

ГЛАВА III.

Второе начало теории теплоты.

31. Общая характеристика значения второго начала.

Как показывает первое начало термодинамики, энергия замкнутой системы в конце процесса U_2 равна энергии U_1 в его начальном состоянии; следовательно, в смысле энергии начальное и конечное состояния системы не отличаются друг от друга. В этом заключается причина того, что закон сохранения энергии не может указать направления, в котором совершается процесс. Поясним это простым примером. Камень массы M , поднятый на высоту h , обладает потенциальной энергией Mgh ; при падении камня потенциальная энергия его уменьшается, а кинетическая увеличивается, пока не достигнет в момент удара наибольшего своего значения, равного Mgh . В это мгновение кинетическая энергия исчезает, но зато в камне и в среде, непосредственно его окружающей, развивается эквивалентное количество теплоты. Закон сохранения энергии остается в силе, как и должно быть. Но этому закону, очевидно, не противоречил бы также обратный процесс: если бы камень, лежащий на поверхности земли, отнял от окружающей среды известное количество тепла и поднялся бы до такой высоты, чтобы приобретенная им потенциальная энергия равнялась полученному количеству тепла. Очевидно, при таком процессе закон сохранения энергии удовлетворялся бы также, как и при прямом процессе. Однако мы не только не наблюдаем в природе этого обратного процесса, но на основании повседневного опыта нам кажется нелепым представить себе даже самую возможность его ¹.

Следовательно, кроме закона сохранения энергии должна существовать какая-то другая причина, почему в природе один процесс предпочитается другому, обратному. Эту же мысль можно выразить в более общей форме: если рассматривать два различных состояния системы, то должно существовать какое-то основание, почему одно состояние возможно только в виде начального состояния, а другое только в виде конечного, но не наоборот. Здесь мы сталкиваемся со вторым началом теории теплоты, как совершенно новым принципом, независимым от первого начала. Второе начало отвечает как раз на вопрос, которое из двух данных состояний возможно в природе только как конечное состояние, а одновременно с этим и на следующий связанный с ним вопрос: в каком направлении может происходить процесс от данного начального состояния. Наконец, оно указывает также на тот случай (по существу это, очевидно, та же самая проблема), когда невозможен никакой процесс, начинающийся

¹ Ср. изложенное в § 113.—116 главы десятой.

от определенного состояния, т. е. когда это данное состояние есть состояние равновесия.

Можно уже здесь спросить, в какой аналитической форме должно выразиться подобное положение. Мы знаем, что оно должно дать нам критерий, позволяющий различать начальное состояние от конечного. Следовательно, оно *не* может состоять в указании такого свойства процесса, которое *одинаковым* образом встречается в обоих состояниях, как, например, это было бы с энергией. Напротив, мы должны указать в обоих состояниях такое свойство, которое позволяет отличать конечное состояние от начального. Это можно, например, сделать так (и на самом деле так и делается): указать такую функцию S состояния в данный момент, которая при конечном состоянии естественного процесса всегда имеет другое значение, чем в начальном состоянии, например, *всегда больше* в конечном состоянии, чем в начальном.

Ясно, что если мы будем знать такую функцию состояния в данный момент, то наше требование, действительно, будет выполнено; потому что, если будут даны два состояния (1) и (2), то придется только определить значение этой функции в обоих состояниях, следовательно, составить выражения $S(1)$ и $S(2)$. Если бы оказалось, что $S(2) > S(1)$, то конечным состоянием могло бы являться лишь состояние (2); система стремилась бы от состояния (1) к состоянию (2). Но если $S(1) > S(2)$, то переход от (1) к (2) был бы невозможен, а возможен был бы лишь переход от (2) как начального состояния к (1) как конечному состоянию.

Далее, пусть состояние (1) таково, что при всяком ином бесконечно близком к нему состоянии величина функции S оказывается меньшей. Это означает, что если система находится в состоянии (1), *невозможно никакое изменение ее*, так как вообще возможны только такие процессы, которым соответствует *нарастание* S ; следовательно, при данном состоянии система находится в равновесии.

Этого краткого предварительного пояснения достаточно, чтобы дать понятие о значении так называемого второго начала термодинамики.

Заметим, что исторически второе начало впервые было выяснено благодаря исследованиям Сади Карно. Они были изложены в его статье «*Réflexions sur la puissance motrice du feu*» («Рассуждение о движущей силе огня») в 1824 г., причем Карно первоначально исходил из вопроса о коэффициенте полезного действия термодинамической машины. Однако часть объяснений Карно оказывается несостоятельной, так как он исходил из материальной теории теплоты и, следовательно, должен был ко всему круговому процессу предъявлять требование: $\Sigma Q = 0$, которое, как мы знаем, несовместимо с первым началом. Рудольфу Клаузиусу принадлежит заслуга извлечения верного зерна из рассуждений Карно; он привел идеи Карно в соответствие с представлением о теплоте как форме энергии. От него же произошло и название «второе начало».

32. Доказательство вспомогательного положения.

Прежде чем перейти к доказательству второго начала, установим вспомогательное положение, которое получается из рассмотрения соответствующего кругового процесса Карно при идеальном газе. Пусть будут,

как и раньше, T_1 и T_2 две температуры, между которыми газ должен работать, причем $T_1 > T_2$. С этой целью мы пользуемся, как и прежде, двумя бесконечно большими резервуарами, которые обладают этими температурами и могут отдать любые конечные количества теплоты, не изменяя свою температуру на какую-либо конечную величину.

В таком случае, как мы выяснили в § 27, полный эффект процесса Карно состоит в том, что резервуар $R_1(T_1)$ отдает (положительное) количество теплоты Q_1 , резервуар $R_2(T_2)$ отдает (отрицательное) количество теплоты Q_2 и производится внешняя работа $A = -(Q_1 + Q_2)$. При этом оба количества теплоты подчиняются еще следующему условию:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (1)$$

Если заставить процесс идти n раз в прямом смысле, то отданные количества теплоты будут nQ_1 и nQ_2 , а произведенная работа

$$nA = -n(Q_1 + Q_2).$$

Следовательно, мы можем изменять отдаваемые резервуарами количества теплоты одним лишь изменением числа n ; правда, это изменение не будет непрерывным, если не изменять характер самого кругового процесса, так как n по существу должно быть целым числом. Но если мы оставим себе, кроме того, возможность изменять обе адиабатические части процесса при одних и тех же изотермах T_1 и T_2 (причем мы, выражаясь геометрически, то сдвигаем, то раздвигаем обе адиабаты на плоскости pV), мы сможем произвольно варьировать величины nQ_1 и nQ_2 . Если для краткости обозначить:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= nQ_1, \\ \omega_2 &= nQ_2, \end{aligned}$$

то ω_1 , следовательно, может принимать любое заданное положительное значение; в таком случае ω_2 определяется соотношением:

$$\frac{\omega_1}{T_1} + \frac{\omega_2}{T_2} = 0. \quad (2)$$

Если заставить процесс Карно идти n раз в обратном смысле, то таким же способом можно доказать, что величина ω_1 может принимать любое отрицательное значение, причем ω_2 опять определяется посредством соотношения (2).

Это можно выразить также следующим образом. Мы можем заставить идеальный газ n раз совершать прямой или обратный процесс Карно между данными температурами T_1 и T_2 таким образом, что при этом ω_1 и ω_2 смогут принимать любые заданные значения, которые должны подчиняться только лишь условию (2).

Соответственно этому величины ω_1 и ω_2 еще не вполне определяются наложенным на них условием (2); для полного их определения необходимо (и возможно) ввести еще некоторое произвольное уравнение.

Этой свободой мы воспользуемся в дальнейшем.

33. Perpetuum mobile второго рода.

Второе начало, к доказательству которого мы переходим, так же как и первое, есть результат опыта. В первом начале это с особенной ясностью проявляется в том, что мы исходим из *невозможности perpetuum mobile*, т. е. из факта, тысячи раз удостоверенного на опыте. Совершенно аналогичным образом мы ставим во главу доказательства второго начала также положение, добытое из опыта. Если оно правильно, как и вывод, который мы из него делаем, то правильно также и вытекающее из него второе начало; если последнее будет отвергнуто каким-либо экспериментом, то и вышеупомянутое основное положение должно быть признано ошибочным.

Различными физиками было выставлено несколько таких положений, которые, конечно, должны стоять в известной связи друг с другом.

Остановимся на нашем примере в § 31, где мы рассмотрели следующий процесс: тело с массой M должно было отнять от окружающего его пространства определенное количество теплоты и соответственно этому подняться вверх.

Хотя по закону сохранения энергии это было бы вполне возможно, но мы такого процесса никогда не наблюдаем. Попытаемся установить характерные особенности этого процесса. Они оказываются следующими: *в задуманном опыте мы имеем процесс, полный эффект которого (т. е. эффект, включающий все вызванные процессом изменения в природе) состоит в том, что тепловой резервуар (в нашем примере земля или же самое тело) отдает теплоту, и производится соответствующая этой теплоте работа (в нашем примере тело поднимается на определенную высоту).*

Вильям Томсон обобщил этот результат следующим образом: *Томсон*
В природе невозможен процесс, полный эффект которого состоит в охлаждении теплового резервуара и в эквивалентном подъеме груза.

Совершенно сходным положением пользуется также Планк при своем доказательстве второго начала. Для краткости будем называть такой процесс (признанный невозможным) процессом Томсона-Планка.

Несколько другую формулировку дал (раньше Томсона) Рудольф Клаузиус; его основное положение гласит:

Теплота никогда не может переходить сама собой от более низкой температуры к более высокой.

Это положение кажется с первого взгляда гораздо яснее, чем положение Томсона-Планка. Это в значительной мере зависит от того, что невольно приходит мысль о теплопроводности, при которой, действительно, теплота всегда переходит от более высокой температуры к более низкой, т. е. в смысле выравнивания. Однако если бы положение Клаузиуса утверждало только то, что при чистой теплопроводности теплота не может переходить в направлении, противоположном выравниванию, то оно было бы тривиальным и излишним; тривиальным, потому что указанное поведение теплоты при простой теплопроводности понятно само собой и вытекает уже из определения температуры; излишним, потому что из него нельзя вывести никаких новых физических заключений. Но в действительности положение Клаузиуса говорит гораздо больше. Именно оно утверждает

что во всей природе не может существовать такого процесса, какими бы способами мы ни пытались его воспроизвести, который отнимал бы положительное количество тепла от более холодного теплового резервуара и вводил бы это самое количество тепла в более нагретый резервуар, причем этот процесс происходил бы «сам по себе», т. е. не оставляя одновременно каких-либо других изменений в природе. Этот процесс, который признан здесь неосуществимым, мы назовем процессом Клаузиуса.

Уже при обратном процессе Карно от более холодного резервуара отнимается положительное количество теплоты $Q_2 = -Q_2'$ и вводится другое количество теплоты $Q_1' = -Q_1$ в более нагретый резервуар. Но при этом, во-первых, резервуару с более высокой температурой отдается большее количество теплоты, чем теплота, отнимаемая от резервуара с более низкой температурой; а во-вторых, извне производится работа, эквивалентная этой разности $Q_1' - Q_2 = -(Q_1 + Q_2) = A$. Следовательно, при обратном процессе Карно в природе происходят, кроме того, чего требует процесс Клаузиуса, еще следующие изменения: производится положительная работа и тепловой резервуар получает эквивалентное ей количество теплоты. Для того чтобы уничтожить эти изменения, чтобы в природе опять не осталось никаких добавочных следов процесса, потребовалось бы новое приспособление, которое производило бы только охлаждение теплового резервуара и (эквивалентное) поднятие груза, т. е. возвращало бы произведенную работу. Но такое приспособление выполняло бы тогда процесс Томсона, невозможность которого мы уже выяснили.

Отсюда ясен, с одной стороны, подлинный смысл положения Клаузиуса, а с другой стороны, видна связь его с положением Томсона-Планка. Положение Томсона, очевидно, вытекает из соединения процесса Клаузиуса с соответствующим процессом Карно. Это заключение мы впоследствии подтвердим аналитически.

Чтобы иметь возможность выражаться кратко, мы будем пользоваться символической, очень удачно установленной Карлом Нейманом. Если тепловой резервуар $R_1(T_1)$, т. е. бесконечно большой резервуар, обладающий постоянной температурой T_1 , отдает количество теплоты Q_1 , то его обозначают знаками:

$$R_1(T_1) \nearrow^{Q_1}, \quad \text{или кратко} \quad R_1 \nearrow^{Q_1}.$$

Что касается произведенной работы A , то она должна получаться от какой-нибудь механической системы, которую назовем Σ ; соответственно этому знак

$$\Sigma \nearrow^A$$

означает в последующем, что данная система произвела работу A .

Пользуясь таким символическим обозначением, можем написать результат кругового процесса Карно (прямого или обратного) следующим образом.

$$\text{Процесс Карно: } R_1(T_1) \nearrow^{Q_1} R_2(T_2) \nearrow^{Q_2} \Sigma \nearrow^{-(Q_1 + Q_2)} \quad (3)$$

причем согласно уравнению (1) одновременно справедливо равенство

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (4)$$

В конечном результате нет надобности упоминать об идеальном газе, с которым производится процесс, так как он опять приходит в первоначальное состояние, следовательно, не претерпевает никаких стойких изменений.

Точно таким же образом можно формулировать процесс Томсона-Планка.

$$\text{Процесс Томсона-Планка: } R(T) \xrightarrow{+Q} \Sigma \xrightarrow{-Q} ; \quad Q > 0, \quad (5)$$

и, наконец, процесс Клаузиуса, если R_k и R_h означают более холодный и более нагретый резервуары.

$$\text{Процесс Клаузиуса: } R_k \xrightarrow{+Q} R_h \xrightarrow{-Q} ; \quad Q > 0. \quad (6)$$

Выше указано, что процессы, определяемые символами (5) и (6), невозможны.

Покажем теперь непосредственным вычислением, что невозможность процесса Клаузиуса влечет за собой невозможность процесса Томсона, и наоборот, так что при доказательстве второго начала положение Клаузиуса и положение Томсона должны считаться равноценными.

С этой целью воспользуемся двумя резервуарами $R_h(T_1)$ и $R_k(T_2)$, где $T_1 > T_2$, которые необходимы при процессе Клаузиуса и которые мы ввели в выражение (6); привлечем затем соответствующую механическую систему Σ , чтобы, кроме того, провести еще процесс Карно с любым идеальным газом. При этом процессе от более нагретого резервуара R_h будет отнято количество теплоты w_1 , от более холодного резервуара R_k отнято количество теплоты w_2 , а системой Σ произведена работа $-(w_1 + w_2)$; при этом w_1 и w_2 связаны соотношением (2) и мы еще должны ввести *любог* уравнение для определения w_1 и w_2 . Таким образом имеем: во-первых, процесс Клаузиуса согласно обозначению (6)

$$R_h \xrightarrow{-Q} R_k \xrightarrow{+Q} \Sigma \xrightarrow{0}, \quad Q > 0;$$

во-вторых, процесс Карно согласно обозначению (3):

$$R_h \xrightarrow{w_1} R_k \xrightarrow{w_2} \Sigma \xrightarrow{-(w_1 + w_2)}, \quad \frac{w_1}{T_1} + \frac{w_2}{T_2} = 0.$$

Полный эффект обоих процессов можно представить формулой:

$$\text{Клаузиус + Карно: } R_h(T_1) \xrightarrow{-Q + w_1} R_k(T_2) \xrightarrow{Q + w_2} \Sigma \xrightarrow{-(w_1 + w_2)}, \quad (7)$$

и можем еще предписать для w_1 следующее уравнение:

$$-Q + w_1 = 0, \quad (8)$$

вследствие чего выражение (7) переходит в следующее:

$$R_k(T_1) \xrightarrow{\varphi} R_k(T_2) \xrightarrow{(w_1+w_2)} \Sigma \xrightarrow{-(w_1+w_2)} \quad (9)$$

Если теперь вычислим w_1 и w_2 из уравнений (2) и (8):

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= Q; & w_2 &= -\frac{QT_2}{T_1}, \\ w_1 + w_2 &= Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

то для объединенного процесса Клаузиуса-Карно получим выражение:

$$R_k(T_2) \xrightarrow{\varphi \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)} \Sigma \xrightarrow{-\varphi \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)} \quad (11)$$

При этом $Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) > 0$, так как было предположено, что Q положительно, а $T_2 < T_1$. Но в таком случае согласно уравнению (5) процесс, определяемый уравнением (11), есть процесс Томсона-Планка. Следовательно, получается вывод: *если процесс Клаузиуса возможен (или невозможен), то возможен (или невозможен) также и процесс Томсона-Планка*. Точно таким же образом можно показать обратное: *если возможен (или невозможен) процесс Томсона-Планка, то это же относится и к процессу Клаузиуса*. Следовательно, безразлично, какое из этих двух положений мы используем для доказательства второго начала.

Процесс Томсона, как мы неоднократно отмечали выше, очевидно, находится в полном согласии с законом сохранения энергии; он отнюдь не представляет *perpetuum mobile*. Однако же человечество получило бы от машины, которая могла бы выполнять процесс Томсона, такую же выгоду, как от *perpetuum mobile*, потому что с помощью такой машины можно было бы извлечь из моря или суши или атмосферы огромную присущую им тепловую энергию и превратить ее в работу, т. е. получить работу даром. Поэтому Оствальд метко назвал процесс Томсона *perpetuum mobile второго рода*; в таком случае, собственно, *perpetuum mobile* следует отличать прибавлением для большей ясности слов «первого рода». В соответствии с этим мы поставим во главе нашего доказательства следующее положение: *perpetuum mobile второго рода невозможно*.

34. Неравенство Клаузиуса; второе начало.

Произведем теперь круговой процесс с любым веществом, состояние которого зависит от конечного, но произвольного числа общих координат, при помощи n резервуаров R_1, R_2, \dots, R_n , имеющих температуры T_1, T_2, \dots, T_n , и механической системы Σ . Этот круговой процесс отнюдь не предполагается квазистатическим, который можно было бы повести в обратном направлении; в таком случае температуры резервуаров от T_1 до T_n должны были бы, между прочим, быть всегда равны температуре тела в данный момент с точностью до бесконечно малой величины. Напротив, круговой процесс должен *быть вполне произвольным*, следовательно, например, может протекать с любой скоростью.

Во всяком случае можем написать его конечный результат так:

$$R_1 \xrightarrow{\theta_1} R_2 \xrightarrow{\theta_2} R_3 \xrightarrow{\theta_3} \dots R_{n-1} \xrightarrow{\theta_{n-1}} R_n \xrightarrow{\theta_n} \Sigma \xrightarrow{-(\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n)} \quad (12)$$

Теперь спрашивается, существуют ли какие-нибудь соотношения между количествами теплоты Q_i . (Согласно материальной теории теплоты такое соотношение необходимо и состоит, очевидно, в соблюдении равенства $(\sum Q_i = 0)$). Чтобы найти это предполагаемое соотношение, воспользуемся по примеру Г. Кирхгофа рядом квазистатических процессов Карно, которые сочетаем с нашим общим круговым процессом (12) (совершенно так же, как в предыдущем параграфе). Важно уяснить себе, что *пользование квазистатическим процессом отнюдь не означает ограничения процесса (12)*. Последний, как уже отмечено, вполне произволен и применение квазистатических процессов есть только теоретический искусственный прием, посредством которого должны (и могут) быть найдены некоторые соотношения, справедливые при любом круговом процессе (12).

Соединяем $(n - 1)$ круговых процессов Карно с нашим процессом (12), причем пользуемся в качестве двух резервуаров, необходимых для ведения процесса Карно, поочередно резервуарами R_1 и R_2, R_2 и R_3 , наконец, R_{n-1} и R_n ; механической системой служит постоянно система Σ , применявшаяся при процессе (12). Следовательно, схема $(n - 1)$ процессов Карно гласит:

$$\left. \begin{array}{l} C_1: R_1 \xrightarrow{w_1^{(1)}} R_2 \xrightarrow{w_2^{(1)}} \Sigma \xrightarrow{-(w_1^{(1)} + w_2^{(1)})} \\ C_2: R_2 \xrightarrow{w_2^{(2)}} R_3 \xrightarrow{w_3^{(2)}} \Sigma \xrightarrow{-(w_2^{(2)} + w_3^{(2)})} \\ C_3: R_3 \xrightarrow{w_3^{(3)}} R_4 \xrightarrow{w_4^{(3)}} \Sigma \xrightarrow{-(w_3^{(3)} + w_4^{(3)})} \\ \dots \\ C_{n-1}: R_{n-1} \xrightarrow{w_{n-1}^{(n-1)}} R_n \xrightarrow{w_n^{(n-1)}} \Sigma \xrightarrow{-(w_{n-1}^{(n-1)} + w_n^{(n-1)})} \end{array} \right\} \quad (13)$$

Соединение общего кругового процесса (12) с этими процессами Карно, формулированными в уравнении (13), дает, таким образом, следующий общий результат:

$$\left. \begin{array}{l} R_1 \nearrow (\varrho_1 + w_1^{(1)}) \\ R_2 \nearrow (\varrho_2 + w_2^{(1)} + w_2^{(2)}) \\ R_3 \nearrow (\varrho_3 + w_3^{(2)} + w_3^{(3)}) \\ \dots \\ R_{n-1} \nearrow (\varrho_{n-1} + w_{n-1}^{(n-2)} + w_{n-1}^{(n-1)}) \\ R_n \nearrow (\varrho_n + w_n^{(n-1)}) \\ \Sigma \nearrow -\{\varrho_1 + \varrho_2 + \dots + \varrho_n + (w_1^{(1)} + w_1^{(1)}) + (w_2^{(2)} + w_2^{(2)}) + \dots + (w_{n-1}^{(n-1)} + w_n^{(n-1)})\}. \end{array} \right\} (14)$$

При этом согласно нашему вспомогательному положению § 32, $w_v^{(\mu)}$ являются вполне произвольными величинами, удовлетворяющими лишь следующим уравнениям:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{w_1^{(1)}}{T_1} + \frac{w_2^{(1)}}{T_2} = 0, \\ \frac{w_2^{(2)}}{T_2} + \frac{w_3^{(2)}}{T_3} = 0, \\ \dots \\ \frac{w_{n-1}^{(n-1)}}{T_{n-1}} + \frac{w_n^{(n-1)}}{T_n} = 0. \end{array} \right\} (15)$$

Как мы неоднократно отмечали и уже использовали в § 33, мы можем ввести для полного определения $w_v^{(\mu)}$ еще $(n-1)$ соотношений и выбираем их так, что исчезают все количества теплоты, полученные согласно уравнению (14) от первых $(n-1)$ резервуаров, т. е. напишем:

$$\left. \begin{array}{l} Q_1 + w_1^{(1)} = 0, \\ Q_2 + w_2^{(1)} + w_2^{(2)} = 0, \\ Q_3 + w_3^{(2)} + w_3^{(3)} = 0, \\ \dots \\ Q_{n-1} + w_{n-1}^{(n-2)} + w_{n-1}^{(n-1)} = 0. \end{array} \right\} (16)$$

Располагая несколько иначе суммы, представляющие всю работу, произведенную согласно уравнению (14) системой Σ , и принимая во внимание уравнение (16), получим, применяя еще раз уравнение (16), простую схему:

$$R_1 \nearrow^0 \quad R_2 \nearrow^0 \quad \dots \quad R_{n-1} \nearrow^0 \quad R_n \nearrow \{\varrho_n + w_n^{(n-1)}\} \quad \Sigma \nearrow -\{\varrho_n + w_n^{(n-1)}\} \quad (17)$$

Это — полный эффект общего кругового процесса (12) и $(n-1)$ квазистатических вспомогательных процессов Карно согласно уравнению (13).

Но уравнение (17) при сравнении с уравнением (5) показывает, что вышеприведенное соединение процессов оказалось бы процессом Томсона,

m. e. perpetuum mobile второго рода, если бы было $Q_n + w_n^{(n-1)} > 0$. Так как последний мы признали невозможным, то, следовательно, получаем неравенство:

$$Q_n + w_n^{(n-1)} < 0. \quad (18)$$

Остается выразить $w_n^{(n-1)}$ при помощи уравнений (15) и (16) в величинах Q_i и T_i . Находим поочередно:

$$\left. \begin{aligned} w_1^{(1)} &= -T_1 \frac{Q_1}{T_1}; & w_2^{(1)} &= +T_2 \frac{Q_1}{T_1}; \\ w_2^{(2)} &= -T_2 \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right); & w_3^{(2)} &= +T_3 \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right); \\ w_3^{(3)} &= -T_3 \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \right); & w_4^{(3)} &= +T_4 \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \right); \\ & \dots & & \\ w_{n-1}^{(n-1)} &= -T_{n-1} \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_{n-1}}{T_{n-1}} \right); & & \\ & & w_n^{(n-1)} &= +T_n \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_{n-1}}{T_{n-1}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Согласно последнему уравнению (19) из уравнения (18) следует:

$$Q_n + T_n \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_{n-1}}{T_{n-1}} \right) < 0,$$

или после деления на *положительную* величину T_n :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \equiv \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} < 0. \quad (20)$$

Это неравенство — назовем его неравенством Клаузиуса — представляет искомое соотношение между количествами теплоты Q_i и температурами резервуаров T_i .

Оно пригодно для произвольного *кругового* процесса даже в том случае, когда число n резервуаров возрастает до бесконечности; при этом количества теплоты Q_i переходят в дифференциалы $d'Q$, а сумма становится интегралом и согласно уравнению (20) будет:

$$\int \frac{d'Q}{T} < 0; \quad (21)$$

интеграл распространяется на всю совокупность резервуаров.

Надо помнить при этом, что температуры T_i в уравнении (20) или T в уравнении (21) вообще *не* являются температурами работающего тела, но представляют температуры резервуаров. В общем случае между обоими видами температуры не существует *никакой* связи, так как круговой процесс (12) совершенно произволен и отнюдь не предполагается ква-

зистатическим. Величины Q , или $d'Q$ могут также относиться к резервуарам: это—количества теплоты, отдаваемые последними. Следовательно, при вполне произвольном процессе все величины уравнений (20) или (21) относятся исключительно к резервуарам, а не к веществу, производящему процесс.

Температуры T , в уравнении (20) и T в уравнении (21) только в том случае должны всегда совпадать с температурами работающего вещества, если цикл (12) есть цикл квазистатический; тогда этими же величинами можно обозначить температуры работающего тела, при которых это тело получает количества теплоты Q , или $d'Q$. Подобным образом, обозначая через Q , или $d'Q$ количества теплоты, получаемые работающим веществом, можно в случае квазистатического процесса относить все величины уравнений (20) и (21) к работающему веществу и более не рассматривать резервуаров. На этом основано большое значение квазистатических процессов в теории второго начала, и отсюда же вытекает плодотворность последнего для изучения таких процессов.

Но квазистатический процесс всегда может протекать и в обратном направлении, причем изменяются лишь знаки количеств теплоты и работы. Если допустить, что цикл (12), который мы предположим квазистатическим, идет в обратном направлении, то то же самое доказательство приводит к следующему соотношению для количеств теплоты Q или $d'Q$:

$$-\int \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad \text{или} \quad \oint \frac{d'Q}{T} \geq 0. \quad (22)$$

Так как в то же время должны удовлетворяться уравнения (21) и (22), то для квазистатического процесса может быть пригодным только знак равенства. Следовательно, имеем положение:

Для произвольного квазистатического процесса удовлетворяется соотношение:

$$\oint \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T} = 0, \quad (23)$$

где интеграл распространен на весь процесс.

Для большей ясности мы ввели при $d'Q$ индекс *стат.*

Представляя себе круговой процесс, протекающий от состояния (1) через состояние А к состоянию (2) и отсюда через состояние В опять к состоянию (1), можем написать подробнее:

$$(A) \int_{(1)}^{(2)} \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T} + (B) \int_{(2)}^{(1)} \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T} = 0,$$

или, меняя пределы второго интеграла:

$$(A) \int_{(1)}^{(2)} \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T} = (B) \int_{(1)}^{(2)} \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T}, \quad (24)$$

т. е. интеграл, простирающийся от (1) к (2), имеет на обоих путях одинаковое значение и, следовательно, не зависит от пути, а зависит только от состояния работающего вещества в (1) и (2). Следовательно,

если S означает функцию состояния в данный момент, то мы можем написать:

$$S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T}, \quad (25)$$

или же

$$dS = \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T}. \quad (26)$$

Оба уравнения выражают следующее:

Существует некоторая функция S мгновенного состояния вещества (т. е. такая функция, которая зависит только от переменных параметров состояния системы), полный дифференциал которой равен бесконечно малому количеству теплоты $d'Q_{\text{стат}}$, получаемому при квазистатическом изменении системы, деленному на температуру T , при которой эта теплота сообщается.

Или в другой формулировке:

В то время как, согласно первому положению, сообщаемое квазистатически количество теплоты $d'Q_{\text{стат}}$ вообще не есть полный дифференциал — таковым является лишь сумма $d'Q$ и $d'A$, — величина $\frac{d'Q_{\text{стат}}}{T}$ есть полный дифференциал чистой функции состояния.

Уравнения (25) и (26) выражают второе начало теории теплоты.

Согласно Клаузиусу мы называем функцию S функцией энтропии, а ее значение для данного тела в определенном состоянии — энтропией этого тела при данном состоянии.

Клаузиус назвал выражение $\left(\frac{d'Q_{\text{стат}}}{T}\right)$ приведенным количеством теплоты; поэтому второе начало можно выразить также следующим образом: *сумма приведенных количеств теплоты при квазистатическом круговом процессе равна нулю* вместо суммы самых количеств теплоты, как должно было бы быть по материальной теории тепла.

35. Вычисление энтропии; применение к процессу Гей-Люссака и к диффузии идеальных газов.

Из уравнений (25) и (26) ясно, что энтропия какого-либо вещества в данном состоянии определяется лишь с точностью до некоторой постоянной величины, или, что то же самое, мы всегда имеем дело лишь с разностью энтропий двух состояний, точно так же как в случае энергетической функции. Поэтому можно энтропию при любом выбранном состоянии тела принять равной постоянной величине и отмечать разности энтропии при всех других состояниях по отношению к этому «нормальному состоянию».

Для вычисления энтропии любого состояния следует согласно определению (25) или (26) перевести вещество квазистатическим путем — безразлично, каким именно — из нормального состояния в такое, для которого надо произвести вычисление. *Крайне существенно и, более того,*

необходимо, чтобы такой переход произошел квазистатически, потому что уравнение

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

перестает быть справедливым, если в нем $d'Q$ означает количество теплоты, воспринятое на неквазистатическом пути, — а действительный путь является, вообще, именно таковым. Например, в действительности вполне возможно, что вещество, находящееся в нормальном состоянии, переходит в другое состояние без всякого восприятия теплоты, и в таком случае, если бы последнее уравнение вообще было правильным, следовало бы заключить, что не произошло никакого изменения энтропии. Это имеет место, например, в опыте Гей-Люссака, рассмотренном в § 23, где газ расширяется, не производя внешней работы и без притока теплоты. В действительности здесь происходит изменение энтропии, и его можно вычислить, если перевести газ квазистатически из его начального состояния в конечное, что мы потом и сделаем. При этом, действительно, будет введена теплота $d'Q_{\text{смам}}$ и ее-то и следует положить в основу вычисления, согласно уравнению (26), а не ту теплоту, которая сообщается на действительном пути и которая здесь равна нулю.

Совершенно аналогичный пример представляет взаимная диффузия двух идеальных газов. Она также происходит в природе без всякого действительного введения теплоты, следовательно, для всех состояний диффузионного процесса $d'Q = 0$. Но для вычисления изменения энтропии перед диффузией и после нее нельзя пользоваться этой (исчезающей) $d'Q$, так как в этом случае мы опять нашли бы, что диффузия происходит без изменения энтропии; следует повести процесс диффузии опять-таки квазистатически, а для этого системе потребуется сообщить отличные от нуля количества теплоты $d'Q_{\text{смам}}$.

Из изложенного видно, что условие $S = \text{const}$ тождественно с условием адиабатического квазистатического процесса. Поэтому адиабатические процессы часто называют также «изэнтропическими». Далее, ясно, что найденное нами раньше для идеального газа [глава вторая, уравнения (51) и (51a)] условие адиабатичности должно быть эквивалентно условию постоянства энтропии идеального газа, вычислением которой мы сейчас займемся.

Мы можем согласно первому началу придать $d'Q_{\text{смам}}$ определенное значение. Оно составляет

$$d'Q_{\text{смам}} = dU + p dV, \quad (27)$$

тогда как для не квазистатически введенного количества теплоты справедливо другое равенство:

$$d'Q = dU - d'A.$$

В уравнении (27) p есть внутреннее давление рассматриваемого вещества, равное внешнему давлению. Следовательно, мы можем соединить урав-

нения (26) и (27) и находим следующую формулировку, вообще справедливую и вполне эквивалентную прежнему определению:

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{dU + p dV}{T}, \\ S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

В уравнениях (28) предполагается, конечно, что работа вся обусловлена только внешним давлением; между тем, легко распространить эти уравнения на тот случай, когда состояние тела зависит кроме T еще от n координат $x_1 \dots x_n$. В таком случае, как выяснено в §§ 20 и 22, всегда справедливо равенство:

$$d'A = - \sum_{1, n} X_i dx_i,$$

где величины X_i обозначают (обобщенные) компоненты сил. Это положение отличается, как уже упомянуто выше, от применяемого в механике только знаком, который мы выбрали так, чтобы оставаться в согласии с частным уравнением $d'A = -p dV$. Поэтому под X_i следует понимать силы, стремящиеся *уменьшить* координаты x_i (а не увеличить их, как принято в механике).

Таким образом получим теперь как общее определение dS или $S_2 - S_1$:

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{dU + \sum_{1, n} X_i dx_i}{T}, \\ S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dU + \sum_{1, n} X_i dx_i}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (28a)$$

Хотя мы вообще ограничиваемся исследованием простого случая, формулированного в уравнении (28), но заметим категорически раз навсегда, что в последующем всегда возможно обобщение.

Следовательно, мы можем вычислить dS , если знаем p (или X_i) и U как функции переменных состояния, т. е. если даны уравнение состояния и уравнение энергии.

Это имеет место пока только для идеального газа, и для него мы сейчас займемся вычислением энтропии. Известно, что

$$p = \frac{R}{m} \frac{T}{v}, \quad U = Mc_v T + \text{const},$$

если M означает массу, m — молекулярный вес, T — абсолютную температуру, $v = \frac{V}{M}$ — удельный объем газа. В таком случае согласно пер-

вому уравнению (28) находим:

$$dS = \frac{Mc_p dT + \frac{RMT}{mV} dV}{T},$$

что после интегрирования дает

$$S = M \left\{ c_p \lg T + \frac{R}{m} \lg V \right\} + \text{const.}$$

Полагая $V = Mv$, можем отделить от $\lg V = \lg v + \lg M$ постоянную величину $\lg M$ и соединить ее с другими постоянными, так что в заключение для энтропии идеального газа получается в переменных T и v следующее выражение:

$$S = M \left\{ c_p \lg T + \frac{R}{m} \lg v \right\} + \text{const.} \quad (29)$$

Если принять $S = \text{const.}$, то это, действительно, есть условие адиабатности для идеального газа, которое мы нашли в уравнении (51) главы второй, если пренебречь постоянной величиной.

Затем, ясно видно, что $S(v, T)$ есть чистая функция состояния, как и должно быть согласно общей теории. Видно вместе с тем, что энтропия пропорциональна массе M , т. е. может быть представлена как произведение энтропии единицы массы на массу тела, что, впрочем, можно вообще заключить из уравнения (28). Значение

$$\frac{S}{M} = s, \quad (30)$$

т. е. энтропию единицы массы мы называем *удельной энтропией*. Следовательно, мы можем вообще сказать, что полная энтропия равномерно нагретого тела получается сложением энтропий единиц массы, которые оно содержит; точно так же полная энтропия системы тел равна сумме энтропий отдельных тел системы. *Другими словами, энтропия, как и энергия, есть аддитивное свойство.* Правда, это утверждение нуждается в ограничении. Бывают случаи, наблюдаемые в оптике при явлениях интерференции, когда энтропия системы не равна сумме отдельных энтропий. От чего это зависит, можно выяснить только с помощью кинетической теории материи, которая приводит в связь понятие энтропии с вероятностью состояния. Здесь, где приходится ограничиться этими краткими пояснениями, мы постоянно предполагаем только такие случаи, при которых обеспечена аддитивность энтропии.

Вычислим теперь согласно уравнению (29) изменение энтропии, происходящее при расширении газа с массой M , начальной температурой T , начальным объемом $V_1 = Mv_1$, до объема $V_2 = Mv_2$, без введения теплоты и без производства внешней работы. При этом температура остается постоянной, так как мы имеем дело с идеальным газом. Следовательно, начальное состояние определяется значениями независимых переменных

(T, v_1) , а конечное состояние значениями (T, v_2) . Согласно уравнению (29), энтропия S_1 в начальном состоянии равна

$$S_1 = M \left\{ c_v \lg T + \frac{R}{m} \lg v_1 \right\} + \text{const.} \quad (31)$$

В конечном состоянии соответственно

$$S_2 = M \left\{ c_v \lg T + \frac{R}{m} \lg v_2 \right\} + \text{const.}, \quad (32)$$

следовательно, изменение энтропии при процессе Гей-Люссака равно:

$$S_2 - S_1 = \frac{RM}{m} \lg \frac{v_2}{v_1} = Rn \lg \frac{v_2}{v_1}, \quad (33)$$

где $\frac{M}{m} = n$ есть число граммолекул, содержащихся в массе M .

Так как $v_2 > v_1$, то при процессе Гей-Люссака происходит увеличение энтропии.

Здесь мы могли пользоваться готовой формулой (29) для энтропии, полученной путем частного применения уравнения (28) к идеальным газам, которая заранее предполагает квазистатический процесс. Этим мы избавились от необходимости воображать специальный квазистатический процесс, переводящий газ из его начального состояния в конечное, и вычислять его во всех подробностях. Однако будет полезно показать, что при действительном вычислении квазистатического перехода от начального состояния к конечному всегда получается в точности результат (33), как того требует общая теория.

Мы можем, например, вести газ квазистатически изотермическим путем от состояния (T, v_1) в состояние (T, v_2) , причем заставляем его работать против внешнего давления, всегда равного внутреннему давлению. В таком случае имеем согласно первому началу следующее равенство:

$$Mc_v dT = d'Q_{\text{стат}} - \frac{RMT}{mv} dv;$$

следовательно, в частном случае, так как $dT = 0$,

$$d'Q_{\text{стат}} = \frac{RMT}{mv} dv = \frac{RnT}{v} dv;$$

таким образом

$$\frac{d'Q_{\text{стат}}}{T} = \frac{Rn dv}{v},$$

и, следовательно,

$$S_2 - S_1 = \int_{v_1}^{v_2} \frac{d'Q_{\text{стат}}}{T} = Rn \lg \frac{v_2}{v_1}, \quad (34)$$

что вполне совпадает с уравнением (33).

Мы можем, конечно, поступить и иначе. Можно сначала расширять газ из состояния (T, v_1) до объема V_2 адиабатически и квазистатически,

причем температура упадет до T' ; после этого сообщим ему теплоту при постоянном объеме V_2 , пока снова не наступит температура T . В таком случае сумма всех величин $\frac{d'Q_{cmam}}{T}$ должна дать прежнее значение. Адиабатическое расширение ничего не прибавляет к упомянутой сумме, так как при нем $d'Q_{cmam} = 0$; следовательно, вопрос идет лишь об изохорическом введении теплоты. Это последнее, очевидно, равно

$$dU = Mc_v dT = d'Q_{cmam},$$

так как теперь $p dV = 0$; следовательно, должно быть

$$S_2 - S_1 = \int_{T'}^T \frac{d'Q_{cmam}}{T} = Mc_v \lg \frac{T}{T'}.$$

T' можно определить из условия, что состояния (T, v_1) и (T', v_2) получаются одно из другого путем адиабатического изменения; следовательно,

$$T v_1^{\kappa-1} = T' v_2^{\kappa-1};$$

отсюда

$$S_2 - S_1 = Mc_v \lg \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\kappa-1} = Mc_v (\kappa - 1) \lg \frac{v_2}{v_1} = Mc_v \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \lg \frac{v_2}{v_1},$$

а так как $\frac{R}{m} = c_p - c_v$, то

$$S_2 - S_1 = \frac{RM}{m} \lg \frac{v_2}{v_1} = Rn \lg \frac{v_2}{v_1}, \quad (34a)$$

опять в полном соответствии с уравнениями (33) и (34).

Совершенно аналогично обстоит дело с диффузией двух различных идеальных газов. Пусть будут, например, M_1 и M_2 — массы, m_1 и m_2 — молекулярные веса, v_1' и v_2' — удельные объемы, T — общая температура обоих газов; каждый газ занимает объем V , так что

$$\frac{V}{M_1} = v_1'; \quad \frac{V}{M_2} = v_2'. \quad (35)$$

Согласно уравнениям (29) и (35) общая энтропия обоих разделенных газов в этом состоянии (I) равна

$$S_I = M_1 \left\{ c_{v1} \lg T + \frac{R}{m_1} \lg \frac{V}{M_1} \right\} + M_2 \left\{ c_{v2} \lg T + \frac{R}{m_2} \lg \frac{V}{M_2} \right\} + \text{const},$$

или, если включить в общую константу постоянные члены ($-\lg M_1 - \lg M_2$),

$$S_I = (M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2}) \lg T + R \left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} \right) \lg V + \text{const}, \quad (36)$$

или, так как $\frac{M_1}{m_1} = n_1$ есть число молей первого газа, а $\frac{M_2}{m_2} = n_2$ число молей второго газа,

$$S_I = (M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2}) \lg T + R (n_1 + n_2) \lg V + \text{const}. \quad (37)$$

При смешении обоих газов каждый газ занимает общий объем смеси $2V$, вследствие чего удельные объемы становятся v_1'' и v_2'' :

$$\frac{2V}{M_1} = v_1''; \quad \frac{2V}{M_2} = v_2''; \quad (35a)$$

температура, как показывает опыт, остается неизменной. Образовавшаяся газовая смесь ведет себя, согласно § 21, как *химически однородный идеальный газ*; лишь молекулярный вес, согласно уравнению (35) главы второй, принимает значение так называемого среднего молекулярного веса μ , который определяется уравнением:

$$\frac{M_1 + M_2}{\mu} = \frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} = n_1 + n_2;$$

следовательно,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{n_1 + n_2}{M_1 + M_2}. \quad (38)$$

Далее, общая масса смеси есть $M_1 + M_2$, удельный объем ее равен $\frac{2V}{M_1 + M_2}$; наконец, ее средняя удельная теплоемкость при постоянном объеме равна $\frac{M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2}}{M_1 + M_2}$. Соответственно этому, согласно уравнению (29) и принимая во внимание уравнение (38), находим значение энтропии смеси по окончании диффузии:

$$S_{II} = (M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2}) \lg T + R (n_1 + n_2) \lg \frac{2V}{M_1 + M_2} + \text{const},$$

или, если опять соединить все постоянные члены,

$$S_{II} = (M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2}) \lg T + R (n_1 + n_2) \lg 2V + \text{const}. \quad (39)$$

Вычитая из уравнения (37) уравнение (39), находим увеличение энтропии, вызванное диффузией, причем каждый газ расширился на двойной объем:

$$S_{II} - S_I = R (n_1 + n_2) \lg 2V - R (n_1 + n_2) \lg V = R (n_1 + n_2) \lg 2. \quad (40)$$

Это есть *увеличение энтропии*, как и при процессе Гей-Люссака.

Прежде чем показать подробно, что это же самое значение получается, если диффузию проводить квазистатически, исследуем результат (40) с физической точки зрения. Согласно уравнению (40) мы можем написать увеличение энтропии, вызванное диффузией, следующим образом:

$$S_{II} - S_I = R n_1 \lg 2 + R n_2 \lg 2, \quad (40a)$$

т. е. разделить его на две части, из которых первая зависит только от одного газа, другая только от второго газа. Это как раз соответствует тому факту, что при смешении идеальных газов каждый газ заполняет

все пространство, т. е. ведет себя так, как если бы другого газа не существовало (закон Дальтона). В нашем частном случае диффузии каждый газ расширяется, удваивая свой объем; так как это расширение происходит для каждого газа так, как если бы другого газа не существовало, то его можно рассматривать, как адиабатическое расширение в вакууме, т. е. как расширение без производства работы, следовательно, в конце концов как процесс Гей-Люссака. В самом деле, согласно уравнению (34) при опыте Гей-Люссака энтропия первого газа при удвоении объема составила бы $Rn_1 \lg 2$, а второго газа $Rn_2 \lg 2$.

Следовательно, мы можем рассматривать диффузию двух газов, действительно, как двойной одновременный процесс Гей-Люссака; таким образом увеличение энтропии происходит только вследствие того, что оба газа принимают больший объем, но не вследствие самого смешения. Виллард Джиббс формулировал это в положении (которое, очевидно, распространяет сказанное на любое число газов): энтропия идеальной газовой смеси равна сумме тех энтропий, которые имел бы каждый газ, если бы он занимал объем смеси.

Это положение называется «парадоксом Джиббса» на следующем основании: из данного представления вытекает, что при взаимной диффузии двух различных газов всегда происходит увеличение энтропии, которое мы ранее вычислили в уравнении (40) для частного случая. Оно независимо от химической природы данных идеальных газов, что вытекает также из уравнения (40); следовательно, оно остается постоянно тем же самым, независимо от того, будут ли газы отличаться друг от друга сильно или мало, если только числа молей n_1 и n_2 диффундирующих газов и внешние условия остаются неизменными. Но различие между газами нельзя доводить до нуля, хотя оно и может быть сколь угодно малым, т. е. нельзя брать два одинаковых газа. Действительно, в таком случае, очевидно, ничего не произойдет, если устранить перегородку, первоначально разделявшую газы. Парадокс состоит именно в том, что различие газов может быть произвольно малым, но не строго равным нулю. Он свидетельствует о том, что химические свойства вещества изменяются прерывно, как видно, например, по молекулярному весу, который не есть непрерывно изменяющаяся величина.

После этого замечания приведем специальное вычисление определенного диффузионного процесса, протекающего квазистатически, и покажем, что в результате его, действительно, опять получается значение уравнения (40), как этого требует общая теория. Квазистатичность процесса можно обеспечить при помощи так называемой «полупроницаемой перегородки». Под этим понимают стенку, обладающую свойством быть вполне проницаемой для одного газа и совершенно непроницаемой для другого газа. Такие перегородки, действительно, существуют в природе. Например, сильно нагретый палладий проницаем для водорода и непроницаем для других газов; впрочем, в обоих случаях не в абсолютно полной мере. Но во всяком случае идеальная полупроницаемая стенка есть понятие, лишенное внутреннего противоречия, и мы смело можем пользоваться им в качестве теоретического вспомогательного орудия.

На рис. 23 изображен сосуд, объем которого равен $2V$. Контур $ABCD$ означает сечение сосуда, лежащее в плоскости чертежа; сосуд

разделен на две равные части, объем которых равен V ; слева находится газ 1, справа газ 2. Разделяющую перегородку EE' представляем себе двойной, т. е. состоящей из двух стенок W_1 и W_2 . Находящаяся слева стенка W_1 проницаема для газа 1 и непроницаема для газа 2; стенка W_2 , наоборот, проницаема для второго газа и непроницаема для первого. Ясно, что сочетание стенок W_1 и W_2 непроницаемо для обоих газов и потому может служить для разобщения газов друг от друга.

Если мы подвигаем стенку W_2 вправо, пока она не совпадет со стенкой сосуда CB , то во время этого процесса состояние газа 2 совершенно не изменяется; газ 2 все время остается ограниченным правым объемом V , так как стенка W_2 вполне проницаема для газа 2 и свободно продвигается через него. Напротив, газ 1 проходит через стенку W_1 и непрерывно заполняет пространство между AD и W_2 , так что когда W_2 дойдет, наконец, до стенки сосуда CB , газ 1 займет *весь объем* $2V$. При этом передвижении на стенку W_2 воздействует только давление p_1 газа слева, тогда как газ 2 не может приложить никакой силы к стенке W_2 . Поэтому, если уравнивать давление p_1 газа 1 посредством равного противодействия, можно произвести описанное продвижение совершенно квазистатически и изотермически. Так как давление

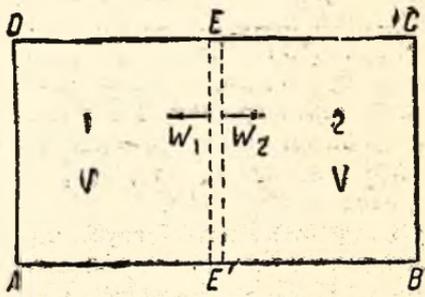


Рис. 23.

$$p_1 = \frac{RTM_1}{m_1V} = \frac{RTn_1}{V},$$

то сообщаемая при бесконечно малом продвижении теплота $d'Q_{\text{сма}}$ очевидно, равна

$$d'Q_{\text{сма}} = \frac{RTn_1}{V} dV,$$

следовательно, происходящее при этом бесконечно малое изменение энтропии газа 1 равно

$$dS_1 = \frac{d'Q_{\text{сма}}}{T} = \frac{Rn_1}{V} dV.$$

Следовательно, все изменение энтропии равно

$$\Delta S_1 = \int_V^{2V} \frac{Rn_1}{V} dV = Rn_1 \lg 2.$$

При совершенно таком же квазистатическом изотермическом продвижении стенки W_1 влево до стенки сосуда AD аналогично окажется

$$\Delta S_2 = Rn_2 \lg 2.$$

Но в таком случае диффузия закончена, притом вполне квазистатически, и для изменения энтропии в результате получим, как в уравнении (40) или (40а), следующее выражение:

$$S_{II} - S_I = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R(n_1 + n_2) \lg 2,$$

что и требовалось доказать.

✓ 36. Обратимые и необратимые процессы.

Введем теперь два новых понятия, позволяющие формулировать неравенство Клаузиуса и второе начало в еще более общем виде.

Процесс называют «необратимым», если его нельзя никоим образом, какие бы при этом ни применялись средства и аппараты, повести обратно так, чтобы в природе не осталось никаких изменений.

Наоборот, «обратимыми» называют такие процессы, которые каким-нибудь способом можно повести обратно так, что в природе не остается никакого изменения.

Бывают ли вообще необратимые процессы, можно решить только на основании опыта, причем в каждом конкретном случае нам это позволяет решить принцип Томсона-Планка (или Клаузиуса), который является результатом тысячекратного опыта.

Мы утверждаем, что, например, *возбуждение теплоты посредством трения необратимо.*

Заставим поднятый груз, обладающий, следовательно, определенным количеством потенциальной энергии, падать бесконечно медленно в вязкой жидкости; в заключение вся энергия превратится в теплоту трения, воспринятую жидкостью. Весь этот процесс можно было бы полностью провести в обратном направлении, не оставив в природе ни малейшего изменения, если бы мы обладали машиной, которая могла бы охлаждать жидкость и поднимать упавший груз. Но согласно положению Томсона-Планка это невозможно. Следовательно, процесс возбуждения теплоты посредством трения, действительно, необратим. При желании это можно проследить во всех подробностях. Например, можно было бы извлечь образовавшуюся в жидкости теплоту, приведя жидкость в соприкосновение с идеальным газом, который, совершая работу, расширялся бы изотермически до тех пор, пока не поглотил бы всю теплоту трения. Производимую газом работу можно было бы использовать для поднятия упавшего груза как раз на его первоначальную высоту. Хотя теперь, действительно, груз находится на своей прежней высоте, а жидкость имеет снова свою прежнюю температуру, но одно изменение в природе остается: идеальный газ обладает большим объемом, чем прежде. Этот объем можно привести опять к прежнему объему посредством адиабатического сжатия, но при этом повышается температура газа, а для производства работы сжатия должен опуститься некоторый груз. Следовательно, нужно бы было иметь еще машину, которая снова охлаждает газ и поднимает упавший груз, т. е. опять машину Томсона-Планка, которой не бывает. Так можно продолжить это рассмотрение сколько угодно, и всегда опять для удаления последних изменений в природе требуется *perpetuum mobile* второго рода.

Следовательно, мы можем сказать: *из невозможности perpetuum mobile второго рода следует необратимость возбуждения тепла посредством трения.*

Совершенно так же обстоит дело с идеальным газом, который расширяется в вакууме адиабатически соответственно процессу Гей-Люссака. Здесь все изменение состоит в том, что газ занимает больший объем.

При этом опять приходим к тому же положению, как в случае, только что рассмотренном, и поэтому следует, что:

Адиабатическое расширение в вакууме есть необратимый процесс.

То же самое справедливо для диффузии нескольких газов, которую, согласно представлению, изложенному в § 35, можно рассматривать как многократный процесс Гей-Люссака; затем это же справедливо для выравнивания температур путем чистой теплопроводности или лучеиспускания, как легко видеть с помощью подобного доказательства.

Напротив, круговой процесс Карно есть вполне обратимый процесс, потому что после того, как он совершился в прямом направлении, единственным изменением в природе является то, что резервуар с более высокой температурой отдал количество теплоты Q_1 , второй резервуар с более низкой температурой воспринял количество теплоты $Q_2' = -Q_2$, а также то, что наружу отдано определенное количество работы $A' = (Q_1 + Q_2)$; самый газ находится в своем начальном состоянии, следовательно, не изменился. Если провести процесс Карно в обратном направлении, то в заключение газ опять окажется неизменным; «более низкий» резервуар отдаст полученное раньше количество теплоты $Q_2' = -Q_2$, «более высокий» резервуар снова получит ранее отданное количество теплоты Q_1 , и будет произведена внешняя работа $A = -(Q_1 + Q_2)$. Короче: все изменения, оставшиеся в природе вследствие прямого процесса, исчезают снова при обратном процессе.

Вообще ясно, что все квазистатические, т. е. непрерывно проходящие через состояния равновесия процессы обратимы, так как каждое бесконечно малое изменение может происходить и в прямо противоположном направлении. Однако не всякий обратимый процесс есть, наоборот, процесс квазистатический. Например, процессы чистой механики, протекающие без трения, очевидно, все обратимы, не будучи квазистатическими, так как они вообще протекают с конечными скоростями. Отклонение маятника в одном направлении вполне уничтожается следующим за ним отклонением в противоположном направлении. Процессы чистой электродинамики и чистой оптики, при которых не образуется джоулевого теплового потока, также вполне обратимы. Это справедливо, конечно, лишь в предельных случаях, в идее, так как на практике невозможно вполне исключить трение или процессы, подобные трению, как образование теплового потока и т. д. Поскольку, таким образом, при всяком естественном процессе существует трение, можем сказать:

Все естественные процессы необратимы, обратимые процессы представляют лишь идеальный предельный случай, чем не уменьшается их величайшее теоретическое значение как вспомогательного средства анализа явлений природы.

✓ 37. Принцип увеличения энтропии.

Понятие об обратимых процессах, как было выяснено выше, шире понятия о квазистатических процессах. Это позволяет вложить гораздо более общее содержание в то определение энтропии, которое заклю-

чено в уравнениях (26) и (28). До сих пор мы всегда требовали, чтобы изменение энтропии происходило квазистатическим путем, т. е. чтобы оправдывалось выражение $d'Q_{\text{стат}} = dU + p dV$. Теперь мы можем сказать в более общей форме, что оно должно происходить обратимым путем. Именно, поскольку обратимый процесс квазистатичен, новая формулировка покрывается прежней; если же он не квазистатичен, т. е. содержит в себе процесс, относящийся к чистой механике или электродинамике, то вообще не может произойти изменения энтропии, так как при этом не вводится и не выводится никаких количеств теплоты или так как при этом dU и dV в уравнении (28) всегда равны нулю. Поэтому заменим теперь у $d'Q$ индекс *стат* индексом *r* (*reversibel* — обратимый) и напомним:

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{d'Q_r}{T}, \\ S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{d'Q_r}{T}, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

или же

$$\int_0 \frac{d'Q_r}{T} = 0, \quad (42)$$

где интеграл, как указывает кружок, должен распространяться на *круговой процесс*.

При необратимом круговом процессе справедливо, как после него, так и перед ним, неравенство Клаузиуса:

$$\oint_0 \frac{d'Q_r}{T} < 0, \quad (43)$$

Переведем какое-нибудь вещество из состояния (1) в состояние (2), при этом двумя различными путями: пусть один из них, который произойдет в природе сам собою, необратим (путь *A*), а другой, напротив, обратим (*B*). Если последний будет идти в обратном направлении, то он вместе с необратимым путем *A* образует *необратимый круговой процесс*, приводящий вещество сначала необратимо в состояние (2) и затем обратимо в состояние (1). Мы можем применить к этому круговому процессу неравенство (43) Клаузиуса:

$$\int_0 \frac{d'Q}{T} = (A) \int_1^2 \frac{d'Q}{T} + (B) \int_2^1 \frac{d'Q}{T} < 0. \quad (44)$$

При этом согласно второму уравнению (41), т. е. согласно определению энтропии, последний член равен разности энтропий в состоянии (1) и (2), следовательно, равен $S_1 - S_2$; поэтому имеем:

$$(A) \int_1^2 \frac{d'Q}{T} + S_1 - S_2 < 0,$$

или же

$$S_2 - S_1 > \int \frac{d'Q}{T}, \quad (45)$$

причем $d'Q$ обозначают количества теплоты, полученные *необратимым* путем. Из этого уравнения опять видно прежде всего, что мы уже знаем: что вычисление разности энтропий двух состояний совершенно не зависит от действительно введенных количеств теплоты $d'Q$, так как вообще $dS \neq \frac{d'Q}{T}$.

Особенно важен случай, когда рассматриваемая система совершенно замкнута. В таком случае, очевидно, $d'Q = 0$, и уравнение (45) переходит в следующее:

$$S_2 - S_1 > 0, \quad (46)$$

т. е. в замкнутой системе энтропия в конечном состоянии всегда больше, чем в начальном состоянии.

Или: процессы в замкнутой системе всегда связаны с увеличением энтропии.

Если система не замкнута, ее все же всегда можно сделать замкнутой, включив в нее те тела из окружающей среды, с которыми система обменивается энергией. Вышеупомянутое положение приобретает поэтому огромное значение, так как его можно применять в самых общих случаях для определения направления процесса или условия равновесия. Если рассматривать вселенную как замкнутую систему, хотя допустимость такого взгляда весьма сомнительна, мы сможем вместе с Клаузиусом высказать следующее положение:

Энтропия мира стремится к максимуму.

Однако это блестящее с первого взгляда положение, но сомнительное по существу, не имеет для физики большого значения, так как на практике приходится всегда иметь дело не со всей вселенной, но с маленькими замкнутыми системами, для которых принцип увеличения энтропии, приведенный в уравнении (46), строго справедлив.

Рассмотренные в § 35 отдельные случаи увеличения энтропии при опыте Гей-Люссака, при диффузии, теплопроводности и лучеиспускании подчиняются, таким образом, общему принципу (46). Можно прямо сказать: диффузия и т. д. происходит потому, что при этом возрастает энтропия. Конечное состояние всех естественных процессов отличается от их начального состояния именно по увеличившемуся значению энтропии. Критерий для различения обоих состояний, который мы искали в § 31 и который невозможно получить из закона сохранения энергии, есть именно величина энтропии.

38. Общие выводы относительно коэффициента полезного действия термодинамических машин.

Прежде всего применим второе начало для вычисления коэффициента полезного действия любой термодинамической машины.

Напомним, что во второй главе мы уже вычислили коэффициент полезного действия кругового процесса Карно для того случая, когда в качестве работающего вещества был взят идеальный газ. Вычислить его для других веществ было тогда невозможно, потому что ни для какого дру-

того вещества не было известно уравнение энергии. Рассмотрим сначала обратимый круговой процесс Карно с любым работающим веществом. При этом процессе двумя тепловыми резервуарами будут отданы два количества теплоты Q_1 и Q_2 , первое при температуре T_1 , второе при температуре T_2 . При этом $Q_1 + Q_2 + A = 0$, где A есть работа цикла. Согласно уравнению (42) сумма так называемых «приведенных количеств теплоты» при обратимом круговом процессе равна нулю; следовательно

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

откуда для коэффициента полезного действия η получается непосредственно:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (47)$$

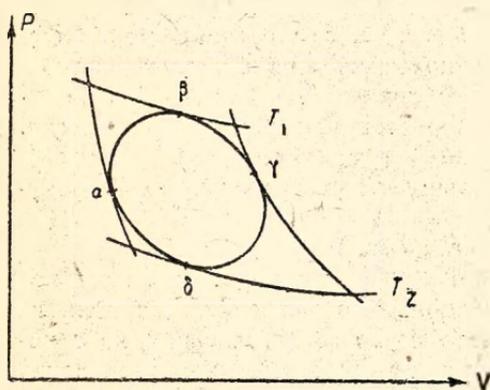


Рис. 24.

т. е. коэффициент полезного действия обратимого процесса Карно совершенно независим от материала работающего вещества и зависит только от температур T_1 и T_2 обоих резервуаров.

Но если процесс необратим, как всегда случается на практике, то неравенство Клаузиуса говорит, что должно быть

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

откуда опять непосредственно следует, что коэффициент полезного действия необратимого процесса Карно удовлетворяет неравенству:

$$\eta' < 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (48)$$

т. е. коэффициент полезного действия необратимого процесса Карно всегда меньше соответствующего обратимого процесса между теми же самыми температурами.

Возьмем теперь вообще обратимый круговой процесс, произвольно отклоняющийся от процесса Карно, диаграммой которого пусть будет замкнутая овальная кривая на поверхности pv рис. 24. В таком случае проводим две изотермы и две адиабаты, касательные к диаграмме состояния нашего процесса, как показано на рисунке; обе изотермы соответствуют температурам T_1 и T_2 ; это самая высокая (T_1) и самая низкая (T_2) температуры, наблюдаемые во время процесса. Пусть будут α , β , γ , δ точки соприкосновения наших четырех кривых. В таком случае можем разделить цикл на две части: на части $\alpha\beta\gamma$ работающее вещество будет воспринимать теплоту, а на части $\gamma\delta\alpha$

отдавать ее. Следовательно, согласно уравнению (46) второго начала имеем:

$$\int_{\alpha\beta\gamma} \frac{d'Q_r}{T} + \int_{\gamma\delta\alpha} \frac{d'Q_r}{T} = 0,$$

или:

$$\int_{\alpha\beta\gamma} \frac{d'Q_r}{T} = - \int_{\gamma\delta\alpha} \frac{d'Q_r}{T}.$$

Переменная температура T во время пути $\alpha\beta\gamma$ в среднем меньше T_1 , а на пути $\gamma\delta\alpha$, наоборот, больше T_2 . Поэтому при замене в столбце слева интеграле температуры T большим значением T_1 интеграл становится меньше; интеграл же, стоящий справа, при подстановке T_2 вместо T становится больше, так что последнее уравнение переходит в следующее неравенство:

$$\frac{1}{T_1} \int_{\alpha\beta\gamma} d'Q_r < - \frac{1}{T_2} \int_{\gamma\delta\alpha} d'Q_r,$$

или, полагая

$$\int_{\alpha\beta\gamma} d'Q_r = Q_1, \quad \int_{\gamma\delta\alpha} d'Q_r = Q_2,$$

находим;

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}, \quad (49)$$

откуда вытекает, что коэффициент полезного действия нашего общего обратимого кругового процесса есть:

$$\eta'' < 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

т. е. меньше, чем коэффициент полезного действия обратимого кругового процесса Карно между крайними температурами T_1 и T_2 . Следовательно, процесс Карно имеет наибольший коэффициент полезного действия из всех круговых процессов, протекающих между теми же самыми температурами.

Коэффициент полезного действия процесса, отклоняющегося от процесса Карно, будет, конечно, еще меньше, если процесс необратим.

39. Точное определение температуры.

В § 1 мы определили температуру посредством изменения объема ртути или любого другого вещества. Такое определение имеет, как там подробно показано, тот недостаток, что оно зависит от выбора термометрического вещества.

В § 21 это определение было улучшено практически, но не теоретически, введением в качестве термометрического вещества идеальных газов. Вследствие теоретических недостатков той температуры, какою мы до сих пор пользовались, мы вообще называли ее «эмпирической» (при случае, абсолютной) температурой.

Второе начало позволяет дать точное определение температуры, совершенно независимое от свойств термометрического вещества.

Чтобы отличать теоретическую температуру, которой мы сейчас дадим строгое определение, от эмпирической, мы придадим им различные обозначения. Теоретическую температуру мы будем обозначать через T , чтобы оставить без изменения наши прежние формулы; а применявшуюся до сего времени эмпирическую абсолютную температуру мы будем обозначать через t . Если теперь проведем обратимый круговой процесс Карно с любым веществом между эмпирическими температурами t_1 и t_2 , то согласно уравнению (42) будет справедливо равенство:

$$\frac{Q_1}{t_1} + \frac{Q_2}{t_2} = 0,$$

и полагая $Q_2 = -Q_1'$, где Q_1' означает количество теплоты, *воспринятое* от более низкого резервуара,

$$\frac{Q_1}{t_1} = \frac{Q_1'}{t_2}$$

или также

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{Q_1}{Q_1'} \quad (50)$$

т. е. абсолютные эмпирические температуры двух резервуаров относятся между собой, как количества теплоты, отдаваемые или получаемые ими при обратимом процессе Карно.

Это положение может быть проверено, лишь постольку, поскольку мы можем определить эмпирическую температуру посредством газового термометра, т. е. поскольку существует соответствие между газовыми термометрами различного наполнения. С переходом в область, где этого соответствия больше нет, определение температуры становится невозможным. Оно вообще было бы неосуществимым при абсолютно точных измерениях.

Поэтому Вильям Томсон предложил считать уравнение (50) абсолютно справедливым и пользоваться им как основанием для определения температуры. Так как коэффициент полезного действия процесса Карно не зависит от вещества, то такой способ определения температуры также от него не зависит и потому заслуживает названия «абсолютной температурной шкалы». Если, кроме того, установить, что один из резервуаров есть тающий лед при атмосферном давлении, и придать ему значение 273° , то новая шкала практически совпадет с теоретической газовой, которой мы пользовались до сих пор.

Следовательно, с нашей теперешней точки зрения уравнение (50) и более общее уравнение (42), выражающее второе начало, справедливо только для точной температуры T , но не для t . Следовательно, при измерении температуры t по эмпирической шкале, как на практике все же неизбежно, нужно ожидать отклонений от уравнения (42); этими отклонениями можно пользоваться для определения T как функции t , т. е. для отнесения применяемой эмпирической шкалы к точной шкале. Для этого может, по крайней мере теоретически, служить любое термодинамическое соотношение, при котором было использовано второе начало. Например, в следующей главе мы выведем соотношение между теплотой испарения L , температурой кипения T , удельным объемом

насыщенного пара v_3 , удельным объемом жидкости v_2 и давлением пара p :

$$L = T \frac{dp}{dT} (v_3 - v_2). \quad (51)$$

В действительности, при пользовании, например, водородным термометром, измеряют не $\frac{dp}{dT}$, но $\frac{dp}{d\tau}$, и уравнение (51) должно быть поэтому написано так:

$$L = T(\tau) \frac{dp}{d\tau} (v_3 - v_2) \frac{d\tau}{dT}. \quad (52)$$

Но отсюда непосредственно следует:

$$\frac{dT}{T} = d \lg T = \frac{\frac{dp}{d\tau} (v_3 - v_2)}{L} d\tau, \quad (53)$$

где все стоящие справа величины можно считать функциями температурной шкалы τ . Таким образом из уравнения (53) получается:

$$\lg T = \int \frac{v_3 - v_2}{L} \frac{dp}{d\tau} d\tau + \lg T_0,$$

или, наконец,

$$T = T_0 e^{\int \frac{v_3 - v_2}{L} \frac{dp}{d\tau} d\tau} = f(\tau),$$

которое в правой стороне содержит величины, определяемые исключительно экспериментальным путем как функции любой эмпирической шкалы τ ; поэтому, как утверждалось выше, точную температуру T можно определить, производя измерения любым термометром.

40. Изотермические процессы; свободная и связанная энергия; адиабатический и изотермический потенциал.

Мы уже неоднократно указывали на то, что все процессы, происходящие в природе сами собою, связаны с увеличением энтропии, если система замкнута. Так как этого всегда можно достичь, вовлекая в систему все тела, каким-либо образом участвующие в процессе, то мы имеем здесь самое общее выражение, какое можно сделать относительно течения процесса; из него должны вытекать все другие, справедливые при специальных условиях. Для выражения этого обозначим энтропию самой системы через S , а энтропию участвующей при этом окружающей среды через S_0 . В таком случае имеем, следовательно,

$$dS + dS_0 > 0, \quad (54)$$

причем знак равенства относится к случаю обратимости, в природе, впрочем, никогда строго не реализуемому.

Это выражение можно использовать при условии, что возможно найти значение dS_0 . Именно в общем случае

$$dS_0 = \frac{dU_0 + p dV_0}{T},$$

где U_0 , V_0 , T означают энергию, объем и температуру *окружающей среды*. Если происходят какие-нибудь квазистатические изменения объема окружающей среды, то

$$dS_0 = -\frac{d'Q}{T},$$

где $d'Q$ означает количество теплоты, *отдаваемое* системе окружающей средой. Таким образом вместо уравнения (54) получим:

$$dS - \frac{d'Q}{T} \geq 0;$$

но, с другой стороны, согласно первому началу, примененному к системе, имеем:

$$d'Q = dU - d'A,$$

где U означает внутреннюю энергию системы, $d'A$ — введенную в систему извне работу. Подставляя это значение $d'Q$, получим:

$$dS - \frac{dU - d'A}{T} \geq 0,$$

а это уравнение можно, наконец, написать еще так:

$$\underline{dU - TdS \leq d'A}. \quad (55)$$

Мы применяем его к различным случаям.

Случай, когда система адиабатически изолирована, конечно, не может представить для нас ничего нового, так как мы уже знаем, что в этом случае энтропия возрастает. Действительно, если в уравнение (55) ввести условие адиабатности $d'Q = 0$ или $dU = d'A$, то при сокращении на T получается:

$$dS \geq 0, \quad (56)$$

причем знак равенства, как всегда, справедлив для случая обратимости.

Гораздо важнее случай, когда во время процесса остается постоянной температура T . Это имеет место при большинстве химических процессов, например при всех реакциях, рассматриваемых в §§ 29 и 30; предполагается, что система удерживается при постоянной температуре (посредством погружения в соответствующую ванну). В этом случае левая сторона уравнения (55) будет полным дифференциалом функции

$$F = U - TS, \quad (57)$$

зависящей, как U и S , только от мгновенного состояния системы. Эту функцию называют согласно Гельмгольцу «свободной энергией» системы; сейчас мы рассмотрим основание для этого названия. В указанном случае уравнение (55) можно написать так:

$$d_T F \leq d'A, \quad (58)$$

и после интегриации для конечного изменения получим:

$$F_2 - F_1 \leq A (T = \text{const}). \quad (58a)$$

В уравнении (58) в знак дифференциала введен индекс T , чтобы отметить, что здесь T должно считать константой.

Оба последних уравнения можно выразить следующим образом:

При изотермическом процессе увеличение свободной энергии меньше произведенной извне работы, а в предельном случае обратимости равно этой работе. Рассмотрим еще несколько подробнее случаи обратимости, при котором удовлетворяет знак равенства. Так как при этом справедливо

$$F_2 - F_1 = A_m (T = \text{const}), \quad (59) \quad ?$$

то ясно, что в этом частном случае произведенная внешняя работа A_m также зависит только от начального и от конечного состояний системы и не зависит более от пути. Представим себе, что начальное и конечное состояния точно даны. В таком случае из уравнений (59) и (58a) вытекает, что *в случае обратимости для определенного приращения F потребуется минимум внешней работы; во всяком другом случае для такого же увеличения F требуется большая работа.* Поэтому мы снабдили в уравнении (59) этот минимум работы индексом m , чтобы отличать его от работы, которую следует производить при необратимых процессах.

Это же можно формулировать иначе. Если в уравнениях (58a) и (59) снабдим обе стороны знаком минус, то слева будет стоять убыль свободной энергии; справа стоит $-A = A'$ или $-A_m = A'_m$, произведенная системой, т. е. полученная работа; знак неравенства при этом меняется на противоположный. Таким образом имеем следующие выражения: при естественном (необратимом) процессе

$$F_1 - F_2 > A' (T = \text{const}), \quad (60)$$

при обратимом процессе

$$F_1 - F_2 = A'_m (T = \text{const}). \quad (60a)$$

Остановимся сначала на последнем равенстве; опять ясно, что A'_m зависит только от начального и конечного состояний системы. Считая эти состояния установленными, находим, что

при изотермическом процессе в случае обратимого проведения его уменьшение свободной энергии равно отданной наружу работе; при

необратимом ходе процесса, напротив, отдаваемая наружу работа всегда меньше этого максимального значения работы.

Следовательно, произведенная работа A_m' есть максимум работы, какую вообще можно получить при изотермическом процессе, именно в том случае, когда он ведется обратимым путем; если он происходит необратимо, то полученная работа A' всегда меньше A_m' . Особенно легко может случиться, что при естественном (необратимом) процессе A' равна нулю, так что условие (58) для наступления процесса гласит:

$$F_2 - F_1 < 0. \quad (58b)$$

В этом случае процесс совершается в таком направлении, что свободная энергия убывает.

Это, например, имеет место при изотермически протекающем опыте Гей-Люссака с идеальным газом, а также при диффузии двух идеальных газов, которую мы свели к процессу Гей-Люссака. При этом в обоих случаях отданная наружу, т. е. полученная работа была равна нулю, и потому свободная энергия в конечном состоянии должна быть меньше, чем в начальном состоянии. Вычислим свободную энергию для идеального газа. Из известных значений энергии и энтропии идеального газа легко найти следующее равенство:

$$F \equiv U - TS = Mc_v T + a - MT \left(c_v \lg T + \frac{R}{m} \lg v \right) + bT,$$

или

$$F = M \left\{ c_v T - c_v T \lg T - \frac{RT}{m} \lg v \right\} + a + bT. \quad (61)$$

Применив его к начальному состоянию (Tv_1) и к конечному состоянию (Tv_2) при процессе Гей-Люссака, получим:

$$F_2 - F_1 = - \frac{RMT}{m} \lg \frac{v_2}{v_1} < 0,$$

что и требовалось доказать. Совершенно аналогично обстоит дело при диффузии.

Заметим — и это, очевидно, справедливо в самом общем случае, — что в выражении свободной энергии оказывается неопределенной линейная функция температуры $(a + bT)$ вследствие неопределенности аддитивных постоянных в выражении энергии и энтропии.

Соединим выражение (59) с первым началом, которое напомним теперь с обратными знаками [следовательно, Q' будет означать отданное количество теплоты (тепловой эффект), A_m' — полученную работу]:

$$U_1 - U_2 = Q' + A_m' = F_1 - F_2 + T(S_1 - S_2).$$

Вычитая из последней формулы уравнение (59), получим:

$$T(S_1 - S_2) = Q'.$$

Таким образом первое начало, которое можно выразить так, что убыль энергии U равна отданной теплоте Q' и полученной работе A_m' , распадается на два выражения; одно из них относится к отданной теплоте, а другое — к полученной работе. Их можно формулировать так: *убыль свободной энергии F равна максимальной работе, которая может быть получена; уменьшение величины TS равно выделенной теплоте (тепловому эффекту).*

Это значит, что из общей энергии U при изотермическом процессе можно получить максимальную работу A_m , а остальная часть энергии проявляется в виде теплового эффекта. Поэтому *свободной энергией* называют только F , а $TS = G$ называют «связанной», энергией так как ее нельзя превратить в работу.

Если в природе совершился изотермический процесс необратимым путем, без производства работы или с производством работы, которая во всяком случае меньше максимальной (как, было, например, при реакциях, рассмотренных в § 29), то эту несовершенную работу следует рассматривать как безвозвратно потерянную; получить ее уже не удастся никогда, так как система не может быть восстановлена в своем первоначальном состоянии, поскольку процесс был необратим.

В изотермических процессах функция F , очевидно, играет ту же роль, как общая энергия U в адиабатических процессах. Первое начало в адиабатических процессах имеет вид, совершенно аналогичный уравнению (59), так как Q равно нулю.

Эта аналогия проявляется также и в другом. Согласно первому и второму началам при обратимом изменении вообще

$$dU = T dS - p dV. \quad (62)$$

Следовательно, рассматривая U как функцию переменных S и V , получим два равенства:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (63)$$

Первым из них можно пользоваться как определением температуры, если даны U и S , тогда как второе представляет совершенную аналогию с уравнением механики:

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = X_i, \quad (64)$$

причем отрицательная производная U по координате V дает действующую на нее силу p . При этом величина S должна оставаться постоянной, в чем и заключается условие адиабатности. Поэтому Джиббс называет общую энергию также *адиабатическим потенциалом*.

Совершенно аналогичную роль играет при изотермическом процессе свободная энергия F . Чтобы показать это, мы можем распространить вышеприведенное уравнение (62) следующим образом:

$$dU = T dS + S dT - p dV - S dT,$$

или

$$d(U - TS) \equiv dF = -S dT - p dV, \quad (65)$$

откуда, предполагая T и V независимыми переменными, получим два уравнения:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (66)$$

Первое дает соотношение между F , T и S , справедливое вообще, которое мы сейчас используем; а второе опять является аналогом механического уравнения (64) при условии, что величина T удерживается постоянной; этим объясняется и название для F : *изотермический потенциал*.

С помощью первого уравнения (66) можно написать выражение свободной энергии следующим образом:

$$F \equiv U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad (67)$$

именно такой формой пользовался Гельмгольц. Составляя уравнение (67) для двух состояний (1) и (2) при той же самой температуре T и вычитая одно из другого, получим:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T}\right)_V$$

или, так как $F_1 - F_2 = A_m'$ есть максимальная работа, которую мы опять обозначим просто через A' :

$$A' = (U_1 - U_2) + T \left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_V. \quad (68)$$

Это есть дифференциальное уравнение для A' , часто называемое *уравнением Гельмгольца*, которое имеет основное значение в современной физической химии. Мы еще вернемся к нему.

В предыдущем изложении подразумевалось, что состояние рассматриваемого тела зависит только от двух переменных (S , V) или (T , V). Между тем, легко распространить уравнение (62) и вытекающие из него уравнения на любое число переменных x_1, x_2, \dots, x_n . В таком случае уравнение (62) принимает следующий вид:

$$dU = T dS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i, \quad (62a)$$

т. е. бесконечно малая работа имеет вид $-\sum X_i dx_i$, хорошо известный нам, правда, с обратным знаком, из механики. Отсюда непосредственно следует, если считать S и x_i независимыми переменными, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{x_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_S = -X_i, \quad (63a)$$

из которых первое не представляет ничего нового по сравнению с уравнением (63), а второе, наоборот, обобщает соответствующее урав-

нение (63) так, как мы хотели. Под величинами X_v , как уже неоднократно отмечалось, здесь следует понимать, обратно тому как в механике, общие компоненты сил, которые стремятся *уменьшить* соответствующие общие координаты x_v ; поэтому и выражение работы имеет знак, обратный тому, какой оно имеет в механике.

Из уравнения (62а) получим, прибавляя и вычитая SdT , на правой стороне:

$$dF \equiv d(U - TS) = -SdT - \sum_v^{1, n} X_v dx'_v, \quad (65a)$$

откуда непосредственно получается:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{x_v} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial x'_v}\right)_T = -X_v, \quad (66a)$$

чем уравнение (66) опять обобщается.

Если кроме T постоянно еще давление p (*изотермически-изобарный процесс*), то можно получить третью форму условия наступления естественного процесса, пользуясь уравнением (55), общим источником всех этих условий. Именно в таком случае можно принять, что работа равна

$$d'A = -p dV = -d(pV),$$

и, следовательно:

$$d(U - TS + pV) \leq 0;$$

или же, принимая

$$S - \frac{U + pV}{T} \equiv \Phi, \quad (69)$$

найдем условие:

$$d_{T, p} \Phi \equiv d_{T, p} \left(S - \frac{U + pV}{T} \right) \geq 0; \quad (70)$$

индексы при знаках дифференциала указывают величины, которые следует удерживать при дифференцировании постоянными. Функция Φ называется *изотермически-изобарным потенциалом*.

Уравнение (70) можно выразить следующим образом: *при изотермически-изобарном процессе потенциал Φ возрастает; в предельном случае обратимости он остается постоянным*.

Здесь мы можем вывести такие же уравнения, какие получили выше между величинами U , T и p , с одной стороны, и F , T и p , с другой стороны. Именно, выбрав T и p независимыми переменными, имеем:

$$d\Phi = dS - \frac{dU + p dV + V dp}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT,$$

или, так как $dS = \frac{dU + p dV}{T}$:

$$d\Phi = -\frac{V}{T} dp + \frac{U + pV}{T^2} dT, \quad (71)$$

откуда тотчас получаются равенства:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T}, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{U + pV}{T^2}. \quad (72)$$

Эти уравнения равным образом можно распространить на случай со многими переменными x_i .

Если термодинамические потенциалы F или Φ известны как функции переменных состояния (T, V) или (T, p) — ограничиваемся здесь важнейшим случаем двух независимых переменных, — то из них можно с помощью только что выведенных уравнений получить все существенные термодинамические величины. Например, согласно уравнению (66) и по определению функции F имеем:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (73)$$

Точно так же из уравнений (69) и (72) следует:

$$V = -T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T, \quad U = T\left\{T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T\right\}, \quad S = \Phi + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (74)$$

Следовательно, остается только определить F и Φ путем измерения; в таком случае окажутся установленными все термодинамические соотношения для данного тела.

41. Условия равновесия.

В предыдущем параграфе были рассмотрены условия наступления процесса или направление, в котором он протекает в адиабатическом, изотермическом и изотермически-изобарном случаях; наряду с этим рассмотрим соответствующие условия равновесия в упомянутых трех случаях.

Если в адиабатической системе $dS \geq 0$ есть условие для наступления процесса, то, для того чтобы было равновесие при произвольном перемещении, которое мы, как в механике, обозначим через δ , должно быть:

$$\delta S < 0. \quad (75)$$

Действительно, в таком случае невозможен никакой процесс, так как энтропия не может уменьшаться. При задачах равновесия, как в механике, вообще бывают даны еще определенные уравнения для условий, которым, как и там, должны подчиняться возможные перемещения. Если осуществимо определенное возможное перемещение, то вообще осуществимо также и противоположное перемещение, по крайней мере, во всех тех случаях, когда соответствующие условия не выражены *неравенствами*. Следовательно, если бы для перемещения было справедливо уравнение (75), то для противоположного перемещения должно было бы быть $\delta S > 0$. В соединении с уравнением (75) отсюда получается, что в уравнении (75) возможен только знак равенства, следовательно:

$$\delta S = 0. \quad (76)$$

Это можно выразить словами: *адиабатически изолированная система находится в равновесии, если энтропия максимальна.*

Совершенно так же получается согласно уравнению (58) условие равновесия в изотермическом случае:

$$\delta_T F \geq \delta' A, \quad (77)$$

и если опять имеются дополнительные условия, выраженные равенствами, т. е. когда возможны также противоположные изменения, то имеем:

$$\delta_T F = \delta' A, \quad (78)$$

т. е. при постоянной температуре равновесие характеризуется тем, что возможное изменение свободной энергии равно возможной внешней работе.

В частном случае, когда объем постоянен (бомба Бертра) или изменения объема исчезающе малы (твердые или жидкие тела), $\delta' A = 0$, и условие равновесия (78) переходит в следующее:

$$\delta_T F = 0, \quad (78a)$$

т. е. при постоянной температуре и при отсутствии внешней работы свободная энергия в состоянии равновесия минимальна.

Наконец, в изотермически-изобарном случае получается согласно уравнению (70):

$$\delta_{T,p} \Phi \leq 0, \quad (79)$$

или, если опять существуют лишь условия, выраженные равенствами (и нет неравенств), то:

$$\delta_{T,p} \Phi = 0, \quad (80)$$

т. е. изотермически-изобарный потенциал должен быть при равновесии максимальным.

Выясненные здесь условия мы применим в следующих главах к частным случаям равновесия.

ГЛАВА IV.

Физически однородные системы.

42. Общая формулировка.

Мы рассматриваем в этой главе исключительно физически однородные системы, причем химическая однородность их нас не интересует. Так, например, любая смесь газов для нас однородна, также и сплав и т. д. Рассмотрим опять единицу массы избранного вещества и применим к ней оба начала термодинамики.

Мы получили определение удельной энтропии s :

$$ds = \frac{d'q_r}{T}, \quad (1)$$

и затем нашли следующее равенство, согласно первому началу, при условии, что состояние системы определяется кроме T еще n координатами x_1 до x_n :

$$d'q_r = du + \sum_{1, n} X_v dx_v, \quad (2)$$

в частном случае двух переменных T и v оно принимает такой вид:

$$d'q_r = du + p dv. \quad (3)$$

В соответствии с этим имеем в *общем* случае следующее определение удельной энтропии в подробной форме согласно уравнениям (1) и (2):

$$ds = \frac{\sum_{1, n} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x_v} \right)_T + X_v \right\} dx_v + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_x dT}{T}, \quad (4)$$

или в частном случае двух переменных T и v , которыми мы почти исключительно пользовались в предыдущей главе:

$$ds = \frac{\left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right\} dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT}{T}. \quad (5)$$

Возможность применения анализа ко второму началу термодинамики основана на том, что ds есть полный дифференциал чистой функции

состояния, т. е. на том, что для полного дифференциала существуют некоторые условия, отличающие его от общих дифференциальных выражений. Совершенно так же обстояло дело во второй главе по отношению к первому началу.

Применим это начало к случаю любого числа переменных. В таком случае из уравнения (4) следует:

$$ds = \sum_{\nu}^{1, n} \left(\frac{\partial s}{\partial x_{\nu}} \right)_T dx_{\nu} + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{x_{\nu}} dT = \frac{1}{T} \sum_{\nu}^{1, n} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x_{\nu}} \right)_T dx_{\nu} + X_{\nu} dx_{\nu} \right\} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{x_{\nu}} dT,$$

а эта формула распадается на следующие $(n+1)$ уравнения, так как величины dx_{ν} и dT совершенно независимы друг от друга:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial x_{\nu}} \right)_T &= \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x_{\nu}} \right)_T + X_{\nu} \right\}, \quad (\nu = 1, 2, \dots, n), \\ \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{x_{\nu}} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{x_{\nu}}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Отсюда посредством перекрестного дифференцирования получается, если x_{μ} означает одну из координат x_1 до x_n , отличную от x_{ν} , следующее уравнение:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x_{\nu} \partial x_{\mu}} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x_{\nu} \partial x_{\mu}} + \frac{\partial X_{\nu}}{\partial x_{\mu}} \right\} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x_{\nu} \partial x_{\mu}} + \frac{\partial X_{\mu}}{\partial x_{\nu}} \right\} \quad \left(\begin{array}{l} \nu = 1, 2, \dots, n \\ \mu = 1, 2, \dots, n \\ \nu \neq \mu \end{array} \right); \quad (7)$$

также посредством соответствующего комбинирования одного из первых уравнений (6) со вторым уравнением (6) получим:

$$\left. \begin{aligned} \left\{ \frac{\partial^2 s}{\partial x_{\nu} \partial T} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x_{\nu} \partial T} + \frac{\partial X_{\nu}}{\partial T} \right\} - \frac{1}{T^2} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x_{\nu}} \right)_T + X_{\nu} \right\} = \right. \\ \left. = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial x_{\nu} \partial T} \quad (\nu = 1, 2, \dots, n). \right\} \quad (8)$$

Решение этого уравнения дает следующее выражение второго начала в общем случае:

$$\frac{\partial X_{\nu}}{\partial x_{\mu}} = \frac{\partial X_{\mu}}{\partial x_{\nu}} \quad \left(\begin{array}{l} \nu, \mu = 1, 2, \dots, n \\ \nu \neq \mu \end{array} \right), \quad (9)$$

$$\frac{\partial X_{\nu}}{\partial T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x_{\nu}} \right)_T + X_{\nu} \right\} \quad (\nu = 1, 2, \dots, n). \quad (10)$$

Эго $\frac{n(n+1)}{2}$ соотношений, позволяющих экспериментальную проверку второго начала.

В частном случае двух переменных, который получается из общего, когда полагаем, например, $X_1 = p$, $x_1 = v$, а все остальные $X_{\nu} = x_{\nu} = 0$, общие уравнения (6) переходят в следующие:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T &= \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right\}, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

а отсюда при перекрестном дифференцировании следует:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} - \frac{1}{T^2} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right\} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T},$$

откуда, далее, получается:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right\}. \quad (12)$$

Это соотношение есть частный вид уравнения (10), как можно видеть из непосредственного сравнения; уравнения (9) в случае двух переменных не имеют аналогов; в таком случае они тождественно равны нулю.

Уравнение (11) есть выражение второго начала при двух переменных T и v ; в последующем мы будем иметь дело главным образом с ним.

43. Состояние системы определяется двумя переменными.

Прежде всего, соединяя уравнение (12) с первым уравнением (11), выясним физическое значение $\left(\frac{ds}{dv} \right)_T$; а если вспомнить затем, что $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v$ есть удельная теплоемкость при постоянном объеме, то станет ясным также смысл величины $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$.

Мы имеем теперь две простые формулы:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v &= \frac{c_v}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

В справедливости последнего уравнения можно убедиться и не производя вычислений, обратившись к определению ds , содержащемуся в уравнении (1).

Если сообщить системе количество теплоты, $d'q_v$, поддерживая постоянный объем, то $d'q_v = c_v dT$; следовательно, можно написать: $ds_v = \frac{c_v dT}{T}$; откуда, деля на dT , получим второе уравнение (13).

Поэтому, если известно c_v как функция переменных состояния T и v , а также уравнение состояния $p = p(v, T)$, то это уравнение (13) может служить для вычисления энтропии. Именно находим:

$$ds = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \frac{c_v}{T} dT. \quad (14)$$

При идеальном газе, для которого $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{m v}$, это уравнение приводит к давно уже известному нам значению:

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

Но уравнение (14), кроме того, очень полезно и в других отношениях; в пределах малых объемов и малых изменений температуры можно в каждом случае считать величины $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ и c_v приближенно постоянными; тогда из уравнения (14) получим приближенные выражения для энтропии, например, твердых и жидких тел; такие выражения иногда бывают нужны, и мы действительно воспользуемся этой возможностью.

Дифференцируя перекрестно оба уравнения (13), получим, впрочем, соотношение, позволяющее экспериментально проверить второе начало:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (15)$$

Из этого уравнения следует, например, что c_v независимо от v , если p зависит от температуры T только линейно, как у идеальных газов, а также у таких реальных газов, которые подчиняются уравнению ван-дер-Ваальса.

Уравнение (12) можно упростить, привлекая уравнение (59) второй главы, которое напомним здесь еще раз:

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

оно представляет простое следствие первого начала. Соединяя его с уравнением (12), получим:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (16)$$

С помощью уравнения состояния можно это уравнение привести в несколько иную, иногда более удобную форму. Согласно уравнению состояния имеем:

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

или при $dp = 0$:

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

Подставляя вытекающее отсюда значение $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ в уравнение (16), получим в высшей степени наглядное уравнение:

$$c_p - c_v = - T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2. \quad (17)$$

В этом уравнении $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$, очевидно, пропорционально коэффициенту объемного расширения α вещества, означаемому, по определению, изменение объема на градус $\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]$, деленное на объем v_0 при 0°C ; следовательно, α дано уравнением:

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; \quad (18)$$

величину $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ можно вычислить из уравнения состояния и можно непосредственно сказать, что величина $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ (предполагается стабильное состояние) по необходимости должна быть отрицательной, так как в таком случае повышение давления сопровождается уменьшением объема. Но тогда из уравнения (17) следует, что у любого вещества c_p больше c_v , что до сих пор мы могли доказать только для идеального газа.

Но $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ можно определить также в том случае, если полное уравнение состояния неизвестно. При этом дело идет о задаче из области теории упругости, именно об определении уменьшения объема, связанного с определенным повышением давления. Выражение:

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

т. е. относительное уменьшение объема $\left(-\frac{\partial v}{v}\right)$, деленное на повышение давления ∂p , называется коэффициентом объемного сжатия; обратная величина его есть так называемый модуль сжатия K , для которого, следовательно, справедливо:

$$K = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (19)$$

Подставляя уравнения (18) и (19) в уравнение (17), получим в результате:

$$c_p - c_v = \frac{TK}{v} v_0^2 \alpha^2,$$

или, так как у твердых и жидких тел можно приближенно полагать $v = v_0$:

$$c_p - c_v = TK v_0 \alpha^2. \quad (20)$$

По этому уравнению можно вычислить разность обеих удельных теплоемкостей для каждого тела, для которого известны упругие данные (модуль упругости E и модуль кручения μ), равно как и коэффициент расширения.

Например, для алюминия:

$$\begin{aligned} \text{модуль упругости } E &= 7320 \text{ кг/мм}^2, \\ \text{модуль кручения } \mu &= 2737 \text{ кг/мм}^2. \end{aligned}$$

Отсюда вычисляем модуль сжатия: $K = 13\,860 \text{ кг/мм}^2$; далее, известен коэффициент объемного расширения $\alpha = 0,000069$ и удельный объем при 0°C : $v_0 = \frac{1}{\varepsilon_0} = \frac{1}{2,58}$.

По этим данным для алюминия вычисляем:

$$(c_p - c_v)_{\text{Al}} = 0,016 \frac{\text{кал}}{\text{г. град.}},$$

следовательно, получаем очень малую величину. У газа эта разность значительно больше вследствие большого коэффициента расширения; для идеального газа она, как известно, равна $\frac{R}{m}$, как это следует также из уравнения (20).

Иногда целесообразно в качестве независимых переменных выбирать T и p , так как их легко можно удерживать постоянными при экспериментальных исследованиях. В таком случае имеем формулу:

$$\left. \begin{aligned} ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp}{T}, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

или, так как dp и dT совершенно независимы друг от друга:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\}, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T &= \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Для получения выражения, доступного проверке, исключаем отсюда s перекрестным дифференцированием, так что имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} &= \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial p \partial T} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + p \frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \right\} = \\ &= \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial p \partial T} + p \frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \right\} - \frac{1}{T^2} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right\}, \end{aligned}$$

или:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right\}. \quad (23)$$

Принимая затем во внимание, что согласно уравнению (66) второй главы:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = c_p, \quad (24)$$

находим, что вследствие уравнений (23) и (24) оба уравнения (22) переходят в следующие:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p &= \frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

которые устанавливают физическое значение частных производных s . Впрочем первое легко получается и без вычислений; так как, согласно определению (1), $ds = \frac{d'q_r}{T}$, а при постоянном p величина $d'q_r = c_p dT$, имеем:

$$ds_p = \frac{c_p dT}{T},$$

откуда при делении на dT тотчас получается указанное значение.

Уравнение (25) может, как и аналогичное уравнение (13), служить для вычисления s .

Непосредственно имеем:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp, \quad (26)$$

откуда получается, например, известное значение для идеальных газов. Далее можно использовать уравнение (26) также для получения приближенного значения функции энтропии, если считать c_p и коэффициент расширения постоянными. К этому мы также еще вернемся.

Наконец, из уравнения (25), посредством перекрестного дифференцирования для исключения s , получаем следующее соотношение, которое, опять-таки, может служить для проверки второго начала:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p, \quad (27)$$

и которое совершенно аналогично уравнению (15). Отсюда следует, например, что когда v зависит от температуры только линейно, т. е. когда коэффициент объемного расширения независим от T , величина c_p не зависит от давления. Это имеет место у идеальных газов, но этого уже нет, например, у таких реальных газов, которые подчиняются уравнению ван-дер-Ваальса. При этом получается более сложная зависимость, к которой мы подойдем в следующем параграфе с несколько иной стороны.

44. Энергия, энтропия, свободная энергия реальных газов.

Перейдем теперь к определению термодинамических свойств газа, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - \beta) = \frac{R}{m} T. \quad (28)$$

Уже во второй главе неоднократно указывалось, что мы располагаем всеми термодинамическими соотношениями вещества лишь в том случае, когда кроме уравнения состояния известно еще уравнение энергии. Действительно, в таком случае можно установить адиабатическое условие, провести с этим веществом круговой процесс Карно, определить поведение удельной теплоемкости, вычислить процесс Гей-Люссака и т. д.

Таким образом задача сводится к определению уравнения энергии реального газа. При этом мы можем исходить, например, из уравнения (12), выведенного в § 42 с помощью второго начала; напомним это уравнение, решая его относительно $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (29)$$

Правая сторона дана уравнением состояния (28) ван-дер-Ваальса. Составляя прежде всего $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{m(v-\beta)};$$

следовательно, из уравнения (29) получается:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{m(v-\beta)} - \frac{RT}{m(v-\beta)} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}, \quad (30)$$

откуда, интегрируя при постоянной T , получим:

$$u = -\frac{a}{v} + \varphi(T), \quad (31)$$

где $\varphi(T)$ означает еще неизвестную функцию T , так как интегрирование было выполнено при постоянной T . Для определения ее можем привлечь уравнение энергии идеальных газов $u = c_v T + \text{const}$, так как при очень больших значениях v поведение реального газа должно неограниченно приближаться к поведению идеального газа. В нашем частном случае, при бесконечно большом v , уравнение (31) должно перейти в только что упомянутое уравнение энергии идеальных газов. Следовательно, имеем условие:

$$u_{v=\infty} = \varphi(T) = c_{v\infty} T + \text{const}, \quad (32)$$

где $c_{v\infty}$ есть удельная теплоемкость при постоянном объеме того идеального газа, в который при бесконечном разрежении переходит реальный газ.

Этим определяется $\varphi(T)$, и отсюда для удельной энергии реального газа, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса, тотчас получается:

$$u = c_{v\infty} T - \frac{a}{v} + \text{const}. \quad (33)$$

Но соответственно определению, $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$; применяя это к уравнению (33), получим:

$$c_v = c_{v\infty},$$

т. е. c_v есть также абсолютная константа для газа, подчиняющегося уравнению ван-дер-Ваальса; поэтому индекс ∞ можно опустить.

Если бы мы положили в основу другое уравнение состояния, то нашли бы соответственно другое выражение для u . Принципиально важно уяснить себе, что пользуясь уравнением ван-дер-Ваальса, мы в силу необходимости приходим к уравнению энергии (33). В таком случае это уравнение является единственным, какое можно применить, так как второе начало необходимо требует его.

Теперь легко определить значение удельной энтропии s для реального газа, так как мы имеем определение:

$$ds = \frac{du + p dv}{T},$$

а это, в применении к нашему случаю, дает следующее:

$$ds = \frac{c_v dT + \frac{\alpha}{v^2} dv + \frac{RT}{m(v-\beta)} dv - \frac{\alpha}{v^2} dv}{T} = \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{m(v-\beta)} dv, \quad (34)$$

что при интегрировании дает:

$$s = c_v \lg T + \frac{R}{m} \lg(v - \beta) + \text{const}, \quad (35)$$

т. е. значение, отличающееся от соответствующего выражения для идеальных газов только появлением величины β . Вместе с тем имеем непосредственно условие адиабаты; оно заключается в требовании $s = \text{const}$, следовательно:

$$c_v \lg T + \frac{R}{m} \lg(v - \beta) = \text{const},$$

или:

$$T(v - \beta)^{\frac{R}{mc_v}} = \text{const}, \quad (36)$$

чем характеризуется адиабатическая кривая на поверхности Tv . С помощью уравнения состояния (28) находим для уравнения этой кривой на поверхности pv :

$$\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v - \beta)^{\frac{R+mc_v}{mc_v}} = \text{const}; \quad (37)$$

оба эти уравнения являются прямым обобщением уравнений для идеальных газов $Tv^{\gamma-1} = \text{const}$ и $pv^{\gamma} = \text{const}$.

Что касается удельных теплоемкостей c_p и c_v , то уже в предыдущих параграфах было замечено, что по уравнению (15) для нашего реального газа $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0$, т. е. что c_v не зависит от v . Но теперь мы можем сказать в еще более общей форме, что согласно уравнению (33) c_v *есть существенно постоянная величина*, которая приложима к упомянутому идеальному газу, как уже замечено выше. Следовательно, от того, что мы ввели уравнение состояния ван-дер-Ваальса вместо уравнения идеального газа, c_v не изменилось. Напротив, для c_p уравнение (17) дает следующее значение:

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

что в нашем случае дает:

$$c_p = c_v + \frac{R^2 T}{m^2 (v - \beta)^2} \cdot \frac{1}{\frac{RT}{m(v - \beta)} \frac{2\alpha(v - \beta)}{v^3}}, \quad (38)$$

причем c_p вполне определяется как функция v и T . При $\alpha = \beta = 0$ это уравнение, естественно, переходит в знакомое уравнение для идеальных

газов $c_p - c_v = \frac{R}{m}$. Различие между уравнением (38) и этим простым уравнением вообще крайне мало.

Теперь не представляет ни малейшего затруднения провести полностью процесс Карно, вычисленный во всех подробностях. При этом легко убедиться также, что коэффициент полезного действия, действительно, такой же самый, как при идеальном газе, что и должно быть согласно второму началу.

Наконец, определим еще удельную свободную энергию $f = u - Ts$. Согласно уравнениям (33) и (35) находим:

$$f = c_v T - \frac{a}{v} - c_v T \lg T - \frac{RT}{m} \lg(v - \beta) + A + BT; \quad (39)$$

При этом, как всегда, остается неопределенной линейная функция температуры $(A + BT)$.

45. Опыт Гей-Люссака и Джоуля-Томсона с реальным газом.

Можно также полностью вычислить описанный в § 23 опыт Гей-Люссака с реальным газом. Здесь не вводится внешней теплоты q и не производится внешняя работа a . Соответственно этому первое начало дает равенство:

$$u_2 = u_1. \quad (40)$$

Это уравнение мы, конечно, могли составить уже раньше и в самом деле составили его. Но только теперь мы можем раскрыть полное его содержание, введя в него выражение удельной внутренней энергии реального газа, которое мы уже знаем из уравнения (33). В таком случае получим:

$$c_v T_2 - \frac{a}{v_2} = c_v T_1 - \frac{a}{v_1},$$

или:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) = - \frac{a(v_2 - v_1)}{c_v v_1 v_2},$$

или также:

$$\Delta T = - \frac{a \Delta v}{c_v v_1 v_2}, \quad (41)$$

которое при бесконечно малых изменениях переходит в следующее выражение:

$$dT = - \frac{a dv}{c_v v^2}. \quad (42)$$

Из этого уравнения узнаем, прежде всего, что ΔT всегда меньше нуля, так как величины a , Δv , c_v , v_1 , v_2 все положительны. Следовательно при процессе Гей-Люссака всегда происходит охлаждение. При числовом значении a , приведенном в § 26, можно определить понижение температуры, которое наступает, когда первоначальный объем газа увеличи-

вается вдвое, причем плотность газа уменьшается до половины первоначальной величины. Приводим это понижение температуры для следующих газов:

$$\left. \begin{aligned} \text{CO}_2 \dots \Delta T &= -0,3^\circ \text{ C} \\ \text{O}_2 \dots \Delta T &= -0,15^\circ \text{ »} \\ \text{H}_2 \dots \Delta T &= -0,025^\circ \text{ »} \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Это еще раз подтверждает наше прежне заключение, что понижения температуры тем меньше, чем ближе газ к идеальному состоянию, о также, что у идеальных газов понижение температуры было бы равно нулю. Но с другой стороны, видим также, насколько неудачна было экспериментальная установка Гей-Люссака: требовались исключительные точные измерения температуры, чтобы констатировать такое ничтожное охлаждение в его условиях опыта — подумать только, что весь прибор был окружен водой! Поэтому уточнение метода было безусловно необходимо.

Перейдем теперь к опыту Джоуля-Томсона, который отнесем к единице массы газа, как и опыт Гей-Люссака. Согласно уравнению (42) второй главы, имеем равенство:

$$u_2 - u_1 = p_1 v_1 - p_2 v_2^1. \quad (44)$$

Уже отсюда видно, что процесс Джоуля-Томсона теоретически *менее прост*; при этом экспериментальный метод несравненно улучшен, как уже было сказано.

Подставляя наше значение энергии (33) в уравнение (44), получим:

$$c_v T_2 - \frac{a}{v_2} - c_v T_1 + \frac{a}{v_1} = p_1 v_1 - p_2 v_2, \quad (45)$$

где правую сторону нужно составить соответственно уравнению состояния (28).

Находим:

$$\begin{aligned} p_1 v_1 &= \frac{R}{m} T_1 - \frac{a}{v_1} + \beta p_1 + \frac{a\beta}{v_1^2}, \\ p_2 v_2 &= \frac{R}{m} T_2 - \frac{a}{v_2} + \beta p_2 + \frac{a\beta}{v_2^2}. \end{aligned}$$

Вычитая, получим:

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = \frac{R}{m} (T_1 - T_2) + a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) + \beta (p_1 - p_2),$$

если опустить член с $a\beta$, как малую величину высшего порядка. Подставляя это в уравнение (45), получим, далее:

$$\left(c_v + \frac{R}{m} \right) (T_2 - T_1) - 2a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) = \beta (p_1 - p_2). \quad (46)$$

¹ Здесь можно видеть, впрочем, что при опыте Джоуля-Томсона остается постоянной именно величина $J = U + pV$ (или относя к единице массы, $i = u + pv$), введенная в § 30 в уравнении (130), т. е. так называемое «теплосодержание», потому что уравнение (44), очевидно, можно написать так:

$$i_2 - i_1 = 0.$$

В основном это справедливо для всех так называемых «процессов дросселирования».

Положим здесь для $\frac{R}{m}$ приближенное значение (для идеального газа) $c_p - c_v$, что вполне допустимо, как было замечено по поводу уравнения (38). Заменяя в нем, далее, множитель $\frac{1}{v}$ приближенным значением $\frac{mp}{RT}$, получим:

$$c_p (T_2 - T_1) = \frac{2am}{R} \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) + \beta (p_1 - p_2),$$

или

$$c_p (T_2 - T_1) = \frac{2am}{R} \frac{p_2 T_1 - p_1 T_2}{T_1 T_2} + \beta (p_1 - p_2).$$

Наконец, так как разность $T_2 - T_1$ очень мала, можно написать приближенно:

$$c_p (T_2 - T_1) = \frac{2am}{RT} (p_2 - p_1) + \beta (p_1 - p_2),$$

или, наконец:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{1}{c_p} \left\{ \frac{2am}{RT} - \beta \right\}, \quad (47)$$

указывающее изменение температуры на единицу разности давлений.

По этой формуле также можно видеть, что теория процесса Джоуля-Томсона сложнее, чем Гей-Люссака. Здесь изменение температуры, происходящее при понижении давления, может быть положительным, нулевым или отрицательным, в зависимости от того, какое значение имеет неравенство:

$$\frac{2am}{RT} - \beta \gtrless 0.$$

Это определяется тем, при какой температуре поставлен опыт, а также константами α и β уравнения ван-дер-Ваальса. Во всяком случае видно, что для каждого вещества имеется некоторая температура, так называемая *температура инверсии* T_i , при которой

$$\frac{2am}{RT_i} = \beta. \quad (48)$$

При более высоких температурах ($T > T_i$) понижение давления вызывает повышение температуры, а при более низких температурах ($T < T_i$), наоборот, понижение температуры. Определим температуры инверсии для газов CO_2 , O_2 , H_2 , для которых мы вычислили опыт Гей-Люссака. Находим следующие значения.

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } \text{CO}_2 \dots T_i = 2050^\circ \text{ абс.}, \\ \text{для } \text{O}_2 \dots T_i = 790^\circ \text{ абс.}, \\ \text{для } \text{H}_2 \dots T_i = 200^\circ \text{ абс.} \end{array} \right\} \quad (49)$$

Согласно этим результатам следует ожидать, что водород при обыкновенной температуре будет вести себя противоположно тому, как

ведут себя CO_2 и O_2 . Действительно, Томсон и Джоуль наблюдали у водорода, как уже сообщалось в § 26, небольшое повышение температуры при понижении давления; а затем Ольшевскому удалось показать, что водород, охлажденный до -80°C ., т. е. ниже температуры инверсии, испытывает понижение температуры, какое у CO_2 и O_2 обнаруживается уже при обыкновенной температуре. Таким образом уравнение ван-дер-Ваальса качественно оказывается вполне пригодным, но в количественном отношении имеются отклонения, причем инверсия наступает при более низких температурах, чем вычисленные выше. Во всяком случае существенно, что обратное поведение водорода при обычных температурах основано не на особом свойстве водорода, которого нет у других газов, но что это есть *общее* свойство всех газов, только проявляющееся при очень различных температурах. Это осложнение опыта Гей-Люссака основано, очевидно, исключительно на том, что при теоретическом выводе внешняя работа предполагалась строго равной нулю, тогда как при процессе Джоуля-Томсона происходит работа $(p_1 v_1 - p_2 v_2)$, причем, в общем малая.

Надо заметить, что эффект Джоуля-Томсона практически применяется в машинах для ожижения газов, например, воздуха и водорода, сконструированных Линде и Гампсоном. При этом у водорода получается та особенность, что вследствие низкой точки инверсии он при нормальной температуре оставляет машину, более нагретым, чем был вначале. Поэтому для конденсации он нуждается в предварительном охлаждении ниже -80°C ., т. е. ниже точки инверсии. Совершенно так же ведет себя, впрочем, и гелий, конденсация которого именно поэтому представляет такие затруднения, так как его точка инверсии лежит чрезвычайно низко.

46. Диффузия реальных газов.

Интересно выяснить вопрос, как происходит диффузия двух реальных газов, подчиняющихся уравнению ван-дер-Ваальса, в частности, происходит ли при этом изменение температуры и в какой мере. На этот вопрос можно было бы сразу ответить, если бы мы могли составить для смеси реальных газов уравнение состояния (и уравнение энергии) по уравнениям состояния (и энергии) составных частей смеси. У идеальных газов это возможно: в уравнении состояния истинный молекулярный вес просто заменяется средним молекулярным весом, а в уравнение энергии входит средняя удельная теплоемкость \bar{c}_v смеси вместо истинной удельной теплоемкости c_v . У реальных же газов нужно найти зависимость констант ван-дер Ваальса $\alpha\beta$ смеси от констант $\alpha_1\beta_1$ и $\alpha_2\beta_2$ компонентов.

Общее решение этой задачи не найдено. Но если мы допустим, что она решена для одного частного случая, то можем исчерпывающим образом ответить на вопрос о процессе диффузии.

Пусть будут M_1, M_2 массы, m_1, m_2 молекулярные веса, c_{v_1}, c_{v_2} удельные теплоемкости при постоянном объеме, V_1 и V_2 объемы обоих ком-

понентов при общем давлении p_1 и общей температуре T_1 . В таком случае уравнения энергии *перед* смешением гласят:

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= M_1 \left\{ c_{v_1} T_1 - \frac{a_1 M_1}{V_1} \right\}, \\ U_2 &= M_2 \left\{ c_{v_2} T_1 - \frac{a_2 M_2}{V_2} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

После смешения газовая смесь массы $(M_1 + M_2)$ заполняет объем $(V_1 + V_2)$ при температуре T_2 ; средняя удельная теплоемкость есть

$$\bar{c}_* = \frac{M_1 c_{v_1} + M_2 c_{v_2}}{M_1 + M_2}.$$

Следовательно, *после* смешения энергия \bar{U} равна:

$$\bar{U} = (M_1 + M_2) \left\{ \frac{M_1 c_{v_1} + M_2 c_{v_2}}{M_1 + M_2} T_2 - \frac{\bar{a}(M_1 + M_2)}{V_1 + V_2} \right\}. \quad (51)$$

Так как процесс диффузии происходит в замкнутом сосуде, т. е. без введения теплоты и без производства работы, то должно быть:

$$\bar{U} = U_1 + U_2.$$

Следовательно, согласно уравнениям (50) и (51), оказывается:

$$(M_1 + M_2) \left\{ \frac{M_1 c_{v_1} + M_2 c_{v_2}}{M_1 + M_2} T_2 - \frac{\bar{a}(M_1 + M_2)}{V_1 + V_2} \right\} = M_1 \left\{ c_{v_1} T_1 - \frac{a_1 M_1}{V_1} \right\} + M_2 \left\{ c_{v_2} T_1 - \frac{a_2 M_2}{V_2} \right\},$$

откуда для изменения температуры $T_2 - T_1$ получается уравнение:

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{M_1 c_{v_1} + M_2 c_{v_2}} \left[\frac{\bar{a}(M_1 + M_2)^2}{V_1 + V_2} - \frac{a_1 M_1^2}{V_1} - \frac{a_2 M_2^2}{V_2} \right]. \quad (52)$$

Чтобы получить представление о величине $T_2 - T_1$, произведем хотя бы приблизительный подсчет; именно пусть 21 г кислорода и 79 г азота образуют путем диффузии 100 г атмосферного воздуха; давление обоих газов составляет одну атмосферу, общая температура их:

$$T_1 = 300^\circ \text{ абс.} = 27^\circ \text{ C.}$$

В литературе приведены по измерениям Ольшевского следующие значения для критического давления p_k и критической температуры T_k атмосферного воздуха:

$$T_k = 133^\circ \text{ абс.} = -140^\circ; \quad p_k = 39,0 \text{ ат.} \quad (53)$$

По этим данным можем вычислить для воздуха по формулам (79) второй главы константы $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$ формулы ван-дер-Ваальса:

$$P_k = \frac{1}{27} \frac{\bar{\alpha}}{\beta^2}, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{m \bar{\alpha}}{R \bar{\beta}}, \quad (54)$$

где следует полагать $m = 28,9$, среднему молекулярному весу воздуха. Находим следующие значения в абсолютных мерах (соответствующие значения для O_2 и N_2 приведены для сравнения):

	α	β
Воздух	$1570 \cdot 10^6$	1,23
O_2	$1330 \cdot 10^6$	0,994
N_2	$1650 \cdot 10^6$	1,32

Тогда получим, согласно уравнению (52), следующее уравнение для разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{c}_v (T_2 - T_1) = \left\{ \frac{100^2 \cdot 1570}{\left(\frac{21}{32} + \frac{79}{28}\right)} - \frac{21^2 \cdot 1330}{\left(\frac{21}{32}\right)} - \frac{79^2 \cdot 1660}{\left(\frac{79}{28}\right)} \right\} \frac{10^{12}}{8,31 \cdot 300 \cdot 100 \cdot 10^7},$$

где следует полагать $\bar{c}_v = 0,17 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{2 \text{ град}}$. При этом объемы V_1 и V_2 вычисляются по формуле, удовлетворяющей идеальным газам:

$$V_1 = \frac{RT_1 M_1}{p_1 m_1},$$

$$V_2 = \frac{RT_1 M_2}{p_1 m_2},$$

или, так как здесь $T_1 = 300$, $p_1 = 1 \text{ ат} \approx 10^6$:

$$V_1 = \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 300}{10^6} \frac{21}{32},$$

$$V_2 = \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 300}{10^6} \frac{79}{28}.$$

Подсчет дает значение:

$$T_2 - T_1 = -0,0003^\circ \text{ С}. \quad (55)$$

Это число, конечно, отнюдь не достоверно, так как вычисление α и β по критическим данным очень неточно. Уравнение ван-дер-Ваальса справедливо лишь приблизительно и отказывается служить по большей части именно при критических состояниях. Все же этот расчет показывает, что диффузия происходит очень близко к тому, как если бы газы были идеальными.

Другая возможность вычисления вытекает из эффекта Джоуля-Томсона для воздуха, кислорода и азота. Составляя для каждого из них эмпирическую формулу, применимую, разумеется, лишь в очень ограниченной области, можем получить из нее приближенное уравнение состояния; как поступать с ним дальше, уже было изложено. Такое вычисление должно было бы, собственно говоря, дать лучшие результаты, так как диффузию можно производить при тех же температурах, что и опыт Джоуля-Томсона. Однако, к сожалению, для O_2 и N_2 было сделано слишком мало опытов Джоуля-Томсона, чтобы составить по ним желаемое эмпирическое уравнение.

47. Несжимаемые (твердые или жидкие) тела при всестороннем давлении.

Твердые и жидкие тела, к исследованию которых мы теперь перейдем, можно в первом приближении считать несжимаемыми, т. е. полагать, что плотность их или удельный объем совершенно не зависит от давления. Эта оговорка облегчает нам составление приближенного уравнения состояния, так как теперь удельный объем v зависит только от температуры T . Именно, как известно, существует приближенное равенство:

$$v = v_0 [1 + \alpha (T - T_0)]. \quad (56)$$

Следовательно, это уже есть приближенное уравнение состояния несжимаемого вещества, во всяком случае справедливое в пределах достаточно малой температурной области при *постоянной* α .

Составим теперь соответствующее уравнение энергии. Для этого выберем несколько иной путь, так как здесь, очевидно, целесообразно принять T и p независимыми переменными. Прежде всего, легче найти выражение для удельной энтропии, исходя из уравнений (26), на серьезное значение которого мы указывали. Следовательно, имеем:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = \frac{c_p dT}{T} - \alpha v_0 dp, \quad (57)$$

откуда, полагая c_p и α постоянными, получим:

$$s = c_p \lg T - \alpha v_0 p + c_1. \quad (58)$$

Дальше используем изотермически-изобарный потенциал Φ , который для единицы массы можно обозначить через φ . Именно, согласно уравнениям (70) и (72) третьей главы имеем следующие уравнения, отнесенные к единице массы:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p = - \frac{v}{T}, \quad (59)$$

$$u = T \left\{ T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T \right\}, \quad (60)$$

$$s = \varphi + T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p. \quad (61)$$

Из уравнения (60) явствует, что необходимо найти φ как функцию T и p . Это можно сделать следующим путем: согласно уравнению (59) и уравнению состояния имеем:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{T} = -\frac{v_0 [1 + \alpha(T - T_0)]}{T}. \quad (62)$$

Интегрируя это уравнение при постоянной T , получим следующее значение φ , содержащее, конечно, неизвестную функцию T , так как интегрирование произведено при постоянной T :

$$\varphi = -\frac{v_0 [1 + \alpha(T - T_0)]}{T} p + f(T). \quad (63)$$

Теперь можно определить эту функцию $f(T)$ таким путем: с помощью уравнения (63) найдем значение s , составив правую часть уравнения (61), и сравним это значение с уже известным значением s из уравнения (58). Так получим уравнение:

$$s = c_p \lg T - \alpha v_0 p + c_1 = -\frac{v_0 [1 + \alpha(T - T_0)]}{T} p + f(T) + \left. \begin{array}{l} \\ + \frac{v_0 [1 + \alpha(T - T_0)]}{T} p - v_0 \alpha p + Tf'(T). \end{array} \right\} \quad (64)$$

Отсюда для определения неизвестной функции получим дифференциальное уравнение:

$$c_p \lg T + c_1 = f(T) + Tf'(T) = \frac{d}{dT} [Tf(T)], \quad (65)$$

дающее в квадратурах:

$$f(T) = c_p \lg T - c_p + c_1 + \frac{c_2}{T}.$$

Следовательно, далее, имеем:

$$f'(T) = \frac{c_p}{T} - \frac{c_2}{T^2}. \quad (66)$$

Соответственно этому, изотермически-изобарный потенциал единицы массы φ будет, согласно уравнениям (63) и (65):

$$\varphi = c_p \lg T - \frac{pv_0}{T} [1 + \alpha(T - T_0)] + (c_1 - c_p) + \frac{c_2}{T}. \quad (67)$$

Линейная функция $\frac{1}{T}$ остается при этом неопределенной, как и должно быть по сути дела. Этим φ определяется как функция T и p , и из уравнения (67) получим значение $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p$:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} + \frac{v_0 p}{T^2} [1 + \alpha(T - T_0)] - \frac{v_0 \alpha p}{T} - \frac{c_2}{T^2}. \quad (68)$$

Теперь можно по уравнениям (62) и (68) составить выражение (60) для искомой удельной энергии u :

$$u = T \left[c_p + \frac{v_0 \rho}{T} [1 + \alpha (T - T_0)] - v_0 \alpha \rho - \frac{v_0 \rho [1 + \alpha (T - T_0)]}{T} - \frac{c_2}{T} \right],$$

что по вычислении дает:

$$u = c_p T - v_0 \alpha \rho T - c_2. \quad (69)$$

Это уравнение представляет u как функцию переменных состояний T и p , чего мы и хотели. Уравнение состояния (56) и уравнение энергии (69) определяют термодинамическое поведение нашего вещества, конечно, лишь в пределах приближения их.

Теперь мы можем, например, выполнить с этим веществом круговой процесс Карно и вычислить его во всех подробностях, и в особенности установить, что коэффициент полезного действия его такой же самый, как при идеальном газе, как этого требует общая теория. Однако здесь мы этого не будем делать, а отложим до следующего параграфа, где исследуем сжимаемое вещество. Здесь же проведем лишь бесконечно малый адиабатический процесс. При этом энтропия постоянна, или $ds = 0$. Согласно уравнению (58), это дает следующее уравнение:

$$ds = 0 = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v_0 dp,$$

откуда для изменения температуры dT при изменении давления на dp получим:

$$dT = \frac{\alpha v_0 T}{c_p} dp. \quad (70)$$

При этом dT и dp имеют одинаковые или противоположные знаки, смотря по тому, положителен или отрицателен коэффициент объемного расширения; изменение давления не вызывает никаких изменений температуры при $\alpha = 0$. Все три случая осуществлены у воды выше 4°C , при этой температуре и ниже ее. Выше 4°C коэффициент расширения положителен, при 4°C равен нулю, ниже 4°C отрицателен. Соответственно этому адиабатическое сжатие воды выше 4°C вызывает нагревание, ниже 4°C охлаждение, при 4°C не происходит никакого изменения.

Для воды при 4°C , выражение (70) особенно просто, так как $c_p = 1$ и $v_0 = 1$; следовательно:

$$dT = \alpha T dp.$$

При 2° и при 6°C вода имеет следующие коэффициенты расширения:

$$2^\circ \dots \alpha = -0,000016,$$

$$6^\circ \dots \alpha = +0,000016.$$

Соответственно этому при изменении давления на 100 ат изменение температуры $\Delta T = \mp 0,01^\circ \text{C}$, т. е. чрезвычайно мало. Уравнение (70) подтверждено опытом Гага (Haga) и Васмута (Waszmuth).

Впрочем, его можно вывести непосредственно из общего выражения для ds , которое дает уравнение (26). При адиабатическом изменении произвольного вещества

$$\frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = 0;$$

это уравнение, если учесть определение коэффициента объемного расширения, вполне тождественно с уравнением (70). Качественно можно выразить содержание уравнения (70), иногда называемого «формулой Томсона», следующим образом:

Тела, расширяющиеся при нагревании, нагреваются при адиабатическом сжатии, и наоборот.

Можно привести простой численный пример изменения энтропии твердого тела. Согласно уравнению (26) получим для энтропии следующее приближенное значение:

$$s = c_p \lg T - \alpha v_0 p + \text{const.} \quad (71)$$

Прилагая его к двум состояниям, обозначенным индексами (1) и (2), имеем:

$$s_2 - s_1 = c_p \lg \frac{T_2}{T_1} - \alpha v_0 (p_2 - p_1).$$

Возьмем, например, 1 г меди, первый раз при 0°C при атмосферном давлении, а второй раз при 100°C при давлении 2 ат. Необходимые данные таковы:

$$c_p = 0,094 \frac{\text{кал}}{\text{г град}}.$$

$$T_1 = 273^\circ \text{ абс.}, \quad T_2 = 373^\circ \text{ абс.},$$

$$v_0 = \frac{1}{\epsilon_0} = \frac{1}{8,9},$$

$$\alpha = 0,00001753.$$

Получим разность энтропии в обоих состояниях:

$$s_2 - s_1 \approx 1,23 \cdot 10^6 \left[\frac{\text{эрг}}{\text{г град}} \right] = 0,03 \left[\frac{\text{кал}}{\text{г град}} \right].$$

Впрочем, второй член в уравнении (71) при данных условиях имеет очень малое влияние.

48. Сжимаемые (твердые или жидкие) тела при всестороннем давлении.

Чтобы обобщить вышеприведенные положения, рассмотрим теперь сжимаемое тело; это означает, что его удельный объем v должен быть функцией T и p . В таком случае имеем общее уравнение:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT. \quad (72)$$

Но $\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \alpha$, коэффициенту объемного расширения; далее, что мы использовали уже в § 43, $-\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{K}$, т. е. равно обратному значению модуля сжатия K . Следовательно, вводя α и K , можем написать:

$$dv = -\frac{v_0}{K} dp + v_0 \alpha dT, \quad (73)$$

где мы заменили в первом члене v через постоянную v_0 , что допустимо, так как v лишь очень мало зависит от давления. Интегрирование дает следующее уравнение состояния:

$$v = -\frac{v_0}{K} p + v_0 \alpha T + \text{const} = v_0 \left[1 - \frac{p}{K} + \alpha(T - T_0) \right], \quad (74)$$

если константа определена так, что при $p=0$ и $T=T_0$ удельный объем $v=v_0$. Уравнение (74) есть прямое обобщение уравнения (56) для несжимаемых тел.

Таким же путем, как и в предыдущем параграфе, получим приближенное уравнение энергии:

$$u = c_p T - v_0 \alpha p T + \frac{v_0 p^2}{2K} - c_2, \quad (75)$$

которое отличается от соответствующего уравнения (69) третьим членом, а при $K = \infty$ переходит в него, как и должно быть.

Точно так же находим для изотермически-изобарного потенциала φ на единицу массы:

$$\varphi = c_p \lg T - \frac{pv_0}{T} \left[1 + \alpha(T - T_0) \right] + \frac{v_0 p^2}{2KT} + \left\{ (c_1 - c_p) + \frac{c_2}{T} \right\}. \quad (76)$$

Вычислим теперь для этого тела круговой процесс Карно. Пусть оба резервуара имеют температуры T_1 и T_2 . Вообще, согласно первому началу, имеем равенство: $du = d'q + d'a$; следовательно, здесь:

$$\left. \begin{aligned} c_p dT - v_0 \alpha p dT - v_0 \alpha T dp + \frac{v_0}{K} p dp &= d'q + d'a = \\ &= d'q + \frac{v_0}{K} p dp - v_0 \alpha p dT. \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Применим это уравнение прежде всего к изотермической части процесса, приводящей тело из состояния (T_1, p_1) в состояние (T_1, p_2) . При этом вследствие того, что $dT=0$, имеем:

$$-v_0 \alpha T_1 dp + \frac{v_0}{K} p dp = d'q_1 + d'a_1 = d'q_1 + \frac{v_0}{K} p dp,$$

или

$$d'q_1 = -v_0 \alpha T_1 dp,$$

следовательно:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= -v_0 \alpha T_1 (p_2 - p_1); \\ \text{соответственно: } a_1 &= - \int_1^2 p dv = + \frac{v_0}{2K} (p_2^2 - p_1^2). \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Присоединяя адиабатическое расширение, приводим тело в состояние $(T_2 p_3)$; здесь $d'q = 0$, следовательно:

$$d'a_2 = du$$

и, согласно уравнению (75), имеем:

$$\left. \begin{aligned} a_2 &= u_3 (T_2 p_3) - u_2 (T_1 p_2) = c_p (T_2 - T_1) - v_0 \alpha (p_3 T_2 - p_2 T_1) + \\ &+ \frac{v_0}{2K} (p_3^2 - p_2^2). \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

Теперь следует изотермическое сжатие до точки $(T_2 p_4)$, во время которого воспринимается теплота q_2 и производится работа a_3 . Аналогично уравнению (78) получим:

$$\left. \begin{aligned} q_2 &= -v_0 \alpha T_2 (p_4 - p_3), \\ a_3 &= - \int_3^4 p dv = + \frac{v_0}{2K} (p_4^2 - p_3^2). \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

Наконец, следует адиабатическое сжатие, возвращающее тело в начальное состояние без восприятия теплоты, но с производством работы a_4 :

$$\left. \begin{aligned} a_4 &= u_1 (T_1 p_1) - u_3 (T_2 p_4) = c_p (T_1 - T_2) - v_0 \alpha (p_1 T_1 - p_4 T_2) + \\ &+ \frac{v_0}{2K} (p_1^2 - p_4^2). \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Легко убедиться, что $q_1 + q_2 = -(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$, как и должно быть при круговом процессе. Далее, для коэффициента полезного действия находим:

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{v_0 \alpha [T_1 (p_2 - p_1) + T_2 (p_4 - p_3)]}{v_0 \alpha T_1 (p_2 - p_1)} = 1 + \frac{T_2 p_4 - p_3}{T_1 p_2 - p_1}.$$

Это выражение можно еще преобразовать, пользуясь тем обстоятельством, что состояния $(T_1 p_2)$ и $(T_2 p_3)$ с одной стороны, и $(T_2 p_4)$ и $(T_1 p_1)$, с другой, получаются одно из другого адиабатическим путем. При этом, по общему принципу сохранения энергии (77), оказывается:

$$c_p dT - v_0 \alpha T dp = 0,$$

или, после деления на T и интегрирования:

$$c_p \lg T - v_0 \alpha p = \text{const.} \quad (82)$$

Левая сторона, впрочем, как того требует общая теория и как легко убедиться непосредственным вычислением, есть удельная энтропия s

нашего тела, которая при адиабатическом процессе постоянна. Если это требование приложить к нашему выражению, то получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned}c_p \lg T_1 - v_0 \alpha p_2 &= c_p \lg T_2 - v_0 \alpha p_3, \\c_p \lg T_1 - v_0 \alpha p_1 &= c_p \lg T_2 - v_0 \alpha p_4,\end{aligned}$$

откуда следует:

$$v_0 \alpha (p_3 - p_2) = c_p \lg \frac{T_2}{T_1} = v_0 \alpha (p_4 - p_1),$$

следовательно:

$$p_3 - p_2 = p_4 - p_1,$$

или

$$\frac{p_4 - p_3}{p_2 - p_1} = -1.$$

При этом коэффициент полезного действия η равен:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (83)$$

как того требует общая теория.

Подобным способом легко можно также рассчитать случай, когда цилиндр, например металлическая проволока, подвергается продольному растяжению; в таком случае вместо модуля сжатия K появляется модуль упругости E , а вместо объема v_0 длина l_0 проволоки. Более подробный расчет предоставляем читателю.

ГЛАВА V.

Физически неоднородные системы.

49. Формулировка основных уравнений.

В этой главе мы займемся системами, которые физически более неоднородны. Сюда относятся как химически однородные вещества, напр мер H_2O в различных агрегатных состояниях (лед, жидкая вода, водяной пар), так и химически различные вещества, вступающие в реакцию между собой; они также могут быть в трех агрегатных состояниях, и нужно выяснить, при каких условиях они могут существовать в равновесии рядом друг с другом. Только что упомянутые случаи испарения, плавления, возгонки можно также рассматривать как явления равновесия; можно, например, поставить вопрос так: когда находятся в равновесии между собой вода и водяной пар? Когда находятся в равновесии между собою все три агрегатных состояния? и т. д. Ясно, что при таких вопросах условия равновесия, сформулированные в § 41, будут играть решающую роль.

Однако прежде чем так ставить решение задачи, т. е. опираться только на общие условия равновесия, мы исследуем процессы, происходящие при изменении агрегатного состояния, по несколько иному способу, исходящему от Клаузиуса. При этом больший упор делается на *изменение* агрегатных состояний, чем на *равновесие* между ними.

Прежде всего придадим обоим началам такую форму, которая позволила бы непосредственно применить их к нашей задаче. При бесконечно малом обратимом изменении — отнесенном к единице массы — имеем два выражения:

$$du = d'q_r - p dv, \quad (1)$$

$$ds = \frac{d'q_r}{T}, \quad (2)$$

где $d'q$ означает количество теплоты, введенное обратимым путем. Уже раньше, в § 20 и 42 было указано, как надо применять выражения обоих начал: $d'q_r$, и $d'a = -p dv$ должны быть выражены, как линейные функции дифференциалов координат состояния. В таком случае du и ds являются полными дифференциалами, т. е. между коэффициентами при дифференциалах координат существуют известные соотношения, и в этом именно и состоит выражение обоих начал.

Мы сузим здесь общую формулировку, выбрав в качестве одной из

двух переменных абсолютную температуру; вторую оставим сначала неопределенной и назовем ее пока ξ . В таком случае имеем:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{\xi} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_T d\xi, \quad (3)$$

$$d'q_r = q_0 dT + q_1 d\xi, \quad (4)$$

$$d'a = -p dv = -p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\xi} dT - p \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_T d\xi, \quad (5)$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\xi} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_T d\xi. \quad (6)$$

Подставляя эти выражения в уравнения (1) и (2), получим следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{\xi} = q_0 - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\xi}, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_T = q_1 - p \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_T, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\xi} = \frac{q_0}{T}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \xi}\right)_T = \frac{q_1}{T}. \quad (10)$$

Перекрестно дифференцируя уравнения (7) и (8) и вычитая одно из другого, получим соотношение, выражающее первое начало:

$$\frac{\partial q_0}{\partial \xi} - \frac{\partial q_1}{\partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\xi} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi} \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_T. \quad (11)$$

Производя аналогичную операцию с уравнениями (9) и (10), получим соотношение, выражающее второе начало в форме:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{q_0}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{q_1}{T}\right) = 0. \quad (12)$$

После дифференцирования последнее уравнение примет вид:

$$\frac{\partial q_0}{\partial \xi} - \frac{\partial q_1}{\partial T} = -\frac{q_1}{T}. \quad (13)$$

Соединяя это уравнение с уравнением (11), получим как выражение *обоих* начал следующее соотношение:

$$-\frac{q_1}{T} = \frac{\partial p}{\partial \xi} \frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial \xi}. \quad (14)$$

Рассмотрим подробнее значение величин q_0 и q_1 , определенных уравнением (4).

Обозначая индексами T и ξ , что эти переменные следует удерживать постоянными, можно разложить уравнение (4) на следующие два:

$$\begin{aligned} d'q_{\xi} &= q_0 dT, \\ d'q_T &= q_1 d\xi. \end{aligned} \quad (4a)$$

Отсюда сразу видно, что q_0 имеет размерность и характер удельной теплоемкости. Мы уже раньше отметили, что возможно для каждого вещества определить бесконечно много удельных теплоемкостей, в зависимости от процесса, какой проводится с этим телом. Очевидно, q_0 есть удельная теплоемкость при постоянной ξ ; выражаясь таким образом, мы обобщаем понятия c_p и c_v , а также удельной теплоемкости при общем политропическом процессе.

Напротив, q_1 есть величина совершенно иного рода. В то время как телу сообщается количество теплоты q_1 , температура его T по определению не изменяется. Такие явления наблюдаются как раз при изменениях агрегатного состояния, например при плавлении или испарении: если льду сообщать теплоту при 273° абс., то температура остается постоянной, а определенное количество льда переходит в воду той же самой температуры. Этот вид теплоты раньше называли «скрытой теплотой» — обозначение происходит еще из времен материальной теории теплоты; это название как бы давало выход, позволявший примирить исчезновение теплоты с материальной теорией. С современной точки зрения это выражение неудачно, так как совершенно изменена основная установка; но оно укоренилось, и мы также удержим его.

Таким образом в результате нашего рассмотрения находим, что q_0 имеет характер удельной теплоемкости, а q_1 характер скрытой теплоты или, точнее, скрытой теплоты превращения. Для того чтобы выявить физическую природу обоих этих величин также и в их обозначении, обозначим величину q_0 уже применявшейся при политропических процессах буквой γ , а q_1 буквой l . Первая буква указывает на удельную теплоемкость, которую мы вообще обозначаем третьей буквой латинского алфавита (c), вторая указывает на слово «latent» (скрытый). При таком способе написания имеем следующие уравнения:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \xi} - \frac{\partial l}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial \xi} \frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial \xi}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \xi} - \frac{\partial l}{\partial T} = -\frac{l}{T}, \quad (16)$$

$$-\frac{l}{T} = \frac{\partial p}{\partial \xi} \frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial \xi}. \quad (17)$$

50. Применение к процессу испарения.

Прежде чем перейти к применению этих уравнений к процессу испарения, введем следующие обозначения: *верхние штрихи* отличают агрегатные состояния друг от друга, именно: один верхний штрих означает твердое агрегатное состояние, два штриха жидкое, три штриха газообразное. С другой стороны, *нижние* двойные индексы (1,2), (2,3), (1,3) или (2,1) и т. д. обозначают такие величины, которые относятся к переходу из одного агрегатного состояния в другое. По смыслу здесь больше подходили бы также верхние индексы, но такой способ написания был бы неудобен.

Будем подвергать газ (единицу массы) возрастающему давлению при температуре ниже критической. В § 26 было показано, что наступит давление, при котором в состоянии однородной до тех пор системы произойдет разрыв и она разделится на две части, жидкую и парообразную. Обозначая средний удельный объем неоднородного вещества, состоящего из жидкости и пара, через v , газообразный компонент через v''' , жидкий через v'' , массу газообразной составной части через ξ , а массу жидкости через $(1 - \xi)$, получим следующее соотношение:

$$v = v'' (1 - \xi) + v''' \xi. \quad (18)$$

Величину ξ мы введем как вторую переменную наряду с T в уравнении предыдущего параграфа. Прежде всего нужно выяснить, допустимо ли это, т. е. может ли T изменяться произвольно, не вызывая изменения ξ . Но это, действительно, имеет место. Возьмем неоднородную систему, состоящую из пара и жидкости, и представим себе, что мы выбрали такие условия давления и температуры, что как раз часть ξ газообразна, а часть $(1 - \xi)$ жидкая. Теперь изменим температуру, например, повысим ее; в таком случае при постоянном давлении ξ будет изменяться, именно увеличиваться, но мы вольны повысить давление и этим опять уменьшить ξ , следовательно, можно соответствующим давлением удерживать ξ постоянным, несмотря на изменение температуры. Также, наоборот, можно произвольно изменять ξ (изменяя объем), причем T остается постоянной. Именно такой процесс мы имеем, переходя по изотерме ниже критической температуры от больших объемов к малым и конденсируя газ в большей или меньшей степени. Короче, мы действительно можем пользоваться величиной ξ наряду с T , как независимой переменной. При этом следует так выбирать давление, чтобы оно всегда было равно давлению насыщенного пара при соответствующей температуре. Другими словами, это означает, что давление насыщенного пара есть вполне определенная функция только одной температуры T и не зависит от ξ . В уравнении (18) удельные объемы жидкости и пара v'' и v''' также являются только функциями T ; при постоянной температуре T они не зависят от давления, так как изменение давления лишь передвигает количества ξ и $(1 - \xi)$.

Введем теперь эти положения в уравнение (17). Очевидно:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\xi = \frac{dp}{dT}, \quad (19)$$

причем мы здесь написали знак полного дифференциала, так как p зависит только от T . Далее, согласно уравнению (18) имеем:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_T = v''' - v''. \quad (20)$$

Соответственно этому уравнение (17) переходит с уравнениями (19) и (20) в следующее:

$$l = T \frac{dp}{dT} (v''' - v''). \quad (21)$$

Теперь нужно выяснить точный характер величины l . Согласно уравнению (4a) $l = q_1$ определяется посредством равенства:

$$d'q_T = l d\xi.$$

Как установлено выше, $l d\xi$ есть теплота, которую следует ввести в неоднородное вещество для увеличения части ξ до $\xi + d\xi$, т. е. для превращения количества $d\xi$ из жидкого агрегатного состояния в газообразное. Величина l или, как будем теперь писать, l_{23} есть то количество теплоты, которое следует ввести в систему для испарения 1 г жидкости, т. е. l_{23} есть *теплота испарения*. Напишем теперь вместо p соответственно p_{23} или p_{32} , чтобы показать, что $p_{23} = p_{32}$ есть давление испарения, т. е. *общее* гидростатическое давление, при котором жидкость и пар находятся в равновесии между собой; положим также $T = T_{23} = T_{32}$; в таком случае уравнение (21) перейдет в следующее:

$$l_{23} = T_{23} \frac{dp_{23}}{dT_{23}} (v''' - v''). \quad (22)$$

Уравнение (22) прежде всего было выведено из теории Карно Клапейроном (Clapeyron), но строго доказано было впервые Клаузиусом, и поэтому его обычно называют *уравнением Клаузиуса-Клапейрона*.

Это соотношение выражает теплоту испарения l_{23} посредством температуры испарения (кипения) T_{23} , температурного градиента $\frac{dp_{23}}{dT_{23}}$ давления пара p_{23} и удельных объемов v''' и v'' *после* испарения и *до* него. Если $\frac{dp_{23}}{dT_{23}}$ известно из таблиц или формулы, а также известны v''' и v'' , то соотношение (22) может служить также для вычисления теплоты испарения при любой температуре. Наоборот, можно определить $\frac{dp_{23}}{dT_{23}}$, если l_{23} , v''' и v'' известны как функции температуры.

Важнейшее применение уравнение (22) (что, конечно, является проверкой второго начала) *имеет в случае испарения воды при различных температурах*. Мы соединяем результаты измерений l_{23} Реньо (Regnault) с результатами измерений $\frac{dp_{23}}{dT_{23}}$ и $(v''' - v'')$ Кноблауха (Knoblauch), Линде (Linde) и Клебе (Klebe)¹. В следующей таблице, взятой из работы упомянутых авторов, помещены в первом столбце абсолютные температуры, во втором (l_{23} *наблюд.*) по Реньо, в третьем (v''' *наблюд.*). В четвертом столбце находятся значения (l_{23} *вычисл.*), полученные с помощью значений $\frac{dp_{23}}{dT_{23}}$ по измерениям Кноблауха, Линде и Клебе.

Заметим, — что легко подтвердить на таблице, — что v''' значительно больше v'' , так что для последнего, во-первых, всегда пользуются при-

¹ Knoblauch, Linde und Klebe: Die thermischen Eigenschaften des gesättigten und überhitzten Wasserdampfes zwischen 100° und 180° C. (Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgeg. v. Verein Deutscher Ingenieure, Heft 21, Berlin 1905, особ. стр. 38).

ближенным значением l и, во-вторых, им часто можно даже пренебречь, рядом с v''' .

T_{23}	l_{23} наблюд в кал	v''' в $\frac{см^3}{г}$	l_{23} вычисл в кал	Δl в %
373 абс.	536,50	1674,0	538,7	-0,41
383	529,41	1211,0	532,0	-0,49
393	522,29	892,2	525,5	-0,61
403	515,15	699,0	518,7	-0,70
413	507,98	509,1	511,5	-0,68
423	500,79	392,1	504,2	-0,60
433	493,56	307,3	497,0	-0,68
443	486,30	243,0	482,3	+0,82

Как видно из последнего столбца таблицы, максимальные отклонения остаются ниже 1%, что следует считать полным подтверждением уравнения (22) Клаузиуса, так как в измерениях Реньо средняя погрешность составляла 1%. Геннинг (Hennig) ¹ в 1906 г. довел точность измерения l_{23} до 0,1%; его значение для 373° абс. есть 538,25 кал, что блестяще согласуется с вычислением (538,7 кал).

Бертран (Bertrand) подверг уравнение (22) проверке другим способом. Как уже замечено выше, в этом уравнении можно пренебречь v'' по сравнению с v''' . Следовательно, проще здесь же разделить величину l_{23} на $p_{23}v'''$:

$$\frac{l_{23}}{p_{23}v'''} = T_{23} \frac{dp_{23}}{p_{23}dT_{23}},$$

или

$$\frac{d}{dT_{23}} (\lg p_{23}) = \frac{l_{23}}{p_{23}v'''T_{23}}. \quad (23)$$

Если стоящее справа выражение можно представить эмпирически как функцию T_{23} , то посредством квадратуры получим формулу для давления пара p_{23} как функцию температуры, которую, с своей стороны, можно сравнить с измерениями.

Согласно Геннингу, для l_{23} пригодна следующая приближенная формула:

$$l_{23} = 538,86 + 0,5994 (373 - T_{23}),$$

т. е. уравнение вида

$$l_{23} = \alpha - \beta T_{23}.$$

Далее, согласно измерениям Реньо для водяного пара можно в не слишком широких пределах полагать:

$$p_{23}v''' = R(T_{23} + \mu),$$

¹ F. Hennig, Ann. d. Phys., 21, стр. 849; 1906.

где R и μ постоянные величины. При этом уравнение (23) будет:

$$\frac{d}{dT_{23}} (\lg p_{23}) = \frac{\alpha - \beta T_{23}}{RT_{23}(T_{23} + \mu)},$$

или, если то же самое мы напишем иначе, введя новые константы γ и δ :

$$\frac{d}{dT_{23}} (\lg p_{23}) = \frac{\gamma}{T_{23}} - \frac{\delta}{T_{23} + \mu},$$

откуда, наконец, для давления пара p_{23} как функции T_{23} получается следующая формула:

$$p_{23} = \frac{AT\gamma_{23}}{(T_{23} + \mu)^\delta}. \quad (24)$$

Бертран нашел, что это уравнение удовлетворительно соответствует измерениям Реньо. Это уравнение имеет, конечно, лишь ограниченное значение; здесь оно приведено лишь с целью показать, как можно с помощью формулы Клаузиуса-Клапейрона получать в практических случаях приближенные уравнения. Приведем здесь одно иногда употребляемое приближение. Для низких температур, т. е. для низких давлений пара, можно приближенно принять, что v''' подчиняется уравнению состояния идеальных газов: $v''' = \frac{RT}{mp_{23}}$; при этом уравнение (22) переходит в следующее:

$$l_{23} = \frac{T_{23}^2 dp_{23}}{p_{23} dT_{23}} \frac{R}{m},$$

где опять пренебрегаем v'' рядом с v''' . Отсюда следует, далее:

$$\lg p_{23} = \frac{m}{R} \int \frac{l_{23}}{T_{23}^2} dT_{23}. \quad (24a)$$

Для очень малых интервалов можно даже считать l_{23} постоянной, для больших пользоваться соответствующей эмпирической формулой.

Применим теперь к водяному пару второе из уравнений, полученных нами из обоих начал, именно уравнение (16). Мы уже установили в предыдущем параграфе, что γ есть (средняя) удельная теплоемкость неоднородной системы при постоянной ξ . Выясним подробно, что это означает.

Наша система состоит из $(1 - \xi)$ граммов жидкости и ξ граммов пара, который находится в равновесии с жидкостью при температуре $T = T_{23}$. Теперь сообщим системе теплоту, так что температура поднимется до $T_{23} + dT_{23}$, причем ξ остается постоянной, т. е. количества пара и жидкости остаются неизменными. Если мы введем теплоту, не заботясь о том, чтобы ξ оставалась постоянной, и поднимем температуру T_{23} до $T_{23} + dT_{23}$, то жидкость вообще будет испаряться, и следовательно, ξ будет увеличиваться. Чтобы привести ξ опять к прежнему значению, т. е. чтобы поддерживать ее все время постоянной, мы должны произ-

вести в то же время адиабатическое сжатие, что, естественно, связано с дальнейшим повышением температуры. Следовательно, для того чтобы снова установить нашу температуру $T_{23} + dT_{23}$, мы должны *выводить* теплоту, и а priori нельзя видеть, будет ли это количество выведенной теплоты меньше или больше ранее введенного количества или равно ему. Все это количество теплоты (введенное и выведенное), деленное на dT_{23} , дает нам удельную теплоемкость γ при постоянной ξ . Оно распределяется между жидкостью и паром, потому что если обозначить через c_2 удельную теплоемкость жидкости при условии $\xi = \text{const}$, а через c_3 удельную теплоемкость пара, то, очевидно,

$$\gamma = (1 - \xi) c_2 + \xi c_3. \quad (25)$$

c_2 не отличается заметно от обыкновенной удельной теплоемкости $(c_p)_2$ жидкости при постоянном давлении, которая, как известно, лишь очень мало зависит от давления. Относительно c_3 , напротив, нельзя ничего сказать заранее. Величина c_3 названа Клаузиусом, который провел все это рассуждение, «удельной теплоемкостью насыщенного пара» и вообще обозначается по его примеру через h . Таким образом вместо уравнения (25) имеем:

$$\gamma = (1 - \xi) (c_p)_2 + \xi h. \quad (25a)$$

Зато, так как $\frac{\partial \gamma}{\partial \xi} = h - (c_p)_2$, уравнение (16) дает следующее соотношение:

$$h = (c_p)_2 + \frac{\partial l_{23}}{\partial T_{23}} - \frac{l_{23}}{T_{23}}. \quad (26)$$

Из этого уравнения видно, что, действительно, должно быть $h \geq 0$.

Для воды, согласно вышеприведенным данным Геннинга:

$$\frac{l_{23}}{T_{23}} = \frac{762,43}{T_{23}} - 0,5994;$$

далее, дифференцируя, получаем отсюда:

$$\frac{dl_{23}}{dT_{23}} = -0,5994.$$

При этом, согласно уравнению (26) для водяного пара, получается:

$$h = (c_p)_2 - \frac{762,43}{T_{23}}, \quad (27)$$

или, так как $(c_p)_2$ лишь незначительно отличается от значения 1:

$$h = 1 - \frac{762,43}{T_{23}}. \quad (28)$$

Отсюда получается, например, для $T = 373^\circ$ абс., т. е. для точки кипения воды при нормальном давлении:

$$h_{373} = 1,04.$$

С повышением температуры h увеличивается, при $T_{23} = 762,43^\circ$ абс. переходит через нуль, при еще более высокой температуре становится положительной.

Этим обуславливается следующее термодинамическое поведение водяного пара. Если сжимать адиабатически насыщенный водяной пар при 100° С, то не происходит конденсации вследствие уменьшения объема (как прежде всего следовало бы ожидать), так как одновременное повышение температуры настолько сильно, что пар становится ненасыщенным, следовательно, наступает даже «перегревание». Это объясняется тем, что так как $h < 0$, для удержания пара в состоянии насыщения следует выводить теплоту. До выведения ее пар должен поэтому действительно быть ненасыщенным или перегретым. Наоборот, адиабатическое расширение вызывает, разумеется, конденсацию.

Выше 763° абс. поведение водяного пара становится обратным; при этой температуре водяной пар остается насыщенным при сжатии и при расширении.

Аналогичное поведение при более низких температурах обнаруживают, например, пар хлороформа и пар бензола, показывающие положительные значения h соответственно выше $123,5^\circ$ С и выше 100° С; этиловый эфир имеет положительную h уже при комнатной температуре. Гирн (Hirn) и Казин (Cazin) констатировали в особенности, что у пара хлороформа при $123,5^\circ$ ни сжатие ни расширение не изменяли состояния насыщения.

Теперь можем ответить на дальнейший вопрос, который мы должны

были оставить открытым при исследовании уравнения ван-дер-Ваальса в § 26.

На рис. 25 кривая означает изотерму, ниже критической температуры. Начиная от больших значений v и малого p , мы достигаем посредством изотермического повышения давления точки A , на которой наступает частичная конденсация. Теперь состояние вещества будет изображаться двумя точками состояния A (газ) и E (жидкость) до тех пор, пока не конденсируется весь пар. Возникает такой вопрос: как велико давление конденсации p_{23} при данной температуре? Или, говоря практически, на какой горизонтали лежат при данной изотерме обе точки состояния A и E ? При помощи обоих начал можно высказать следующее положение: представим себе, что с единицей массы газа проводится изотермический обратимый круговой процесс, который ведет вещество сначала по пути $ABCDE$ (т. е. по теоретической изотерме) от A к E , затем по горизонтальной прямой ECA (т. е. по реальному пути, при постоянном давлении испарения p_{23}) назад к A , т. е. опять в начальное состояние.

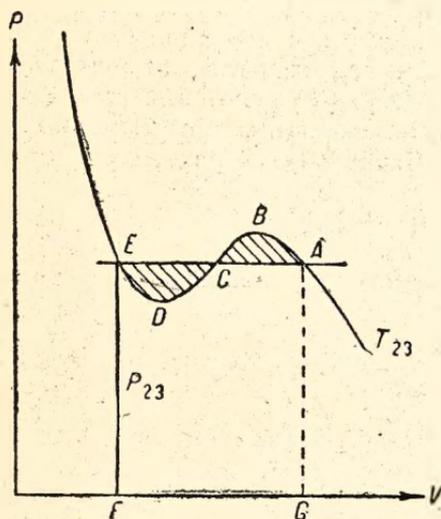


Рис. 25.

Согласно второму началу, для этого кругового процесса имеем равенство:

$$\sum \frac{q_r}{T} = 0;$$

следовательно, так как T постоянна, $\sum q_r = 0$. Но в таком случае из первого начала следует, что $\sum a = 0$, т. е. что израсходованная на пути к E работа a_1 по абсолютной величине как раз равна работе a_2 , отданной на обратном пути. Или: идя первый раз по теоретической изотерме от A к E , а второй раз по *реальному* пути при постоянном давлении испарения p_{23} , мы затратим на обоих путях одинаковую работу, т. е. $a_1 = a_2$. В уравнении это можно выразить следующим образом. Так как работа на единицу массы имеет вид $\int p dv$, то произведенная на теоретической изотерме при переменном давлении p работа a , равна $\int_{v''}^{v'''} p dv$. Работа же a_2 равна просто $p_{23} (v''' - v'')$. Следовательно, имеем уравнение:

$$p_{23} (v''' - v'') = \int_{v''}^{v'''} p dv. \quad (29)$$

Геометрически a_1 представляет площадь поверхности, ограниченной на рис. 25 контуром $ABCDEFGF$; a_2 , напротив, — площадь поверхности $ACEFG$. Следовательно, это уравнение можно геометрически толковать так, что обе площади должны быть равны. Это означает только то, что *часть ∞ — образной петли, лежащая ниже прямой ACE , равна части ее, лежащей выше этой прямой*. Обе эти части на рисунке заштрихованы. Следовательно, при данной изотерме нужно так провести прямую $p = p_{23} = \text{const}$, чтобы это условие было выполнено. Этот вывод принадлежит Максвеллу, по имени которого он назван *правилом Максвелла*. Клаузиус и Планк получили его независимым путем.

51. Теория закона насыщения.

В предыдущем параграфе мы вывели приближенную формулу для закона, связывающего давление p_{23} насыщенного пара с температурой испарения T_{23} , и пользовались этой формулой.

Между тем важно заметить — хотя дальше выяснится, что практически это мало принимается во внимание, — что *точную* зависимость между p_{23} и T_{23} можно установить только, если известно уравнение состояния, охватывающее, кроме парообразного, также и жидкое состояние. Таким уравнением является уже многократно применявшееся нами уравнение ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - \beta) = \frac{R}{m} T.$$

Нам остается только выразить обстоятельство, ясно видное на рис. 25, что давление жидкости равно давлению насыщенного пара, находящегося в равновесии с нею. Чтобы быть в состоянии различать оба эти

давления, которые мы до сих пор обозначали общей буквой p_{23} (или p_{32}), обозначим через p_{23} давление *только пара*, а через p_{32} давление *только жидкости*; при этом, следовательно, последняя буква индекса всякий раз соответствует агрегатному состоянию. В таком случае имеем равенство:

$$p_{23} = p_{32}. \quad (30)$$

Давлениям p_{23} и p_{32} следует придать значение, получающееся из уравнения ван-дер-Ваальса; при p_{23} надо принять для v значение v''' , т. е. значение удельного объема насыщенного пара; при p_{32} , напротив, v'' , удельный объем жидкости. Соответственно этому, из уравнения (30) следует соотношение:

$$\frac{RT_{23}}{m(v''' - \beta)} - \frac{a}{v'''^2} = \frac{RT_{23}}{m(v'' - \beta)} - \frac{a}{v''^2} (= p_{23} = p_{32}). \quad (31)$$

К этому уравнению присоединяется второе, которое получим, вводя в уравнение (29) уравнение ван-дер-Ваальса, причем надо иметь в виду, что стоящий слева интеграл следует вычислять изотермически. Получим прежде всего:

$$\frac{RT_{23}}{m} \int_{v''}^{v'''} \frac{dv}{v - \beta} - a \int_{v''}^{v'''} \frac{dv}{v^2} = \left(\frac{RT_{23}}{m(v''' - \beta)} - \frac{a}{v'''^2} \right) (v''' - v'').$$

Выполнение левой стороны дает:

$$\frac{RT_{23}}{m} \lg \frac{v''' - \beta}{v'' - \beta} + a \left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'''} \right) = \frac{RT_{23}(v''' - v'')}{m(v''' - \beta)} - a \frac{v''' - v''}{v'''^2}. \quad (32)$$

Из уравнения (31) следует:

$$\frac{RT_{23}}{m} = \frac{a(v''' - \beta)(v'' - \beta)(v'' + v''')}{v'''^2 v''^2}. \quad (33)$$

Из уравнения (32) определим $\lg \left(\frac{v''' - \beta}{v'' - \beta} \right)$; находим:

$$\lg \frac{v''' - \beta}{v'' - \beta} = \frac{am(v''' - v'')^2}{RT_{23}v'''^2 v''^2} + \frac{v''' - v''}{v''' - \beta}.$$

Заменяя здесь $\frac{RT_{23}}{m}$ значением его из уравнения (33), вытекающим из уравнения (31), получим:

$$\lg \frac{v''' - \beta}{v'' - \beta} = (v''' - v'') \frac{(v''' - v'')v'' + (v'' - \beta)(v'' + v''')}{(v''' - \beta)(v'' - \beta)(v'' + v''')}. \quad (34)$$

Уравнения (33) и (34) представляют два соотношения, связывающие между собою три величины v'' , v''' и T_{23} ; следовательно, мы можем выразить две из них посредством третьей, например v'' и v''' посредством T_{23} .

Наконец, присоединим еще уравнение (31):

$$p_{23} = \frac{RT_{23}}{m(v''' - \beta)} - \frac{a}{v'''^2}, \quad (35)$$

и выразим здесь v''' через T_{23} по только что вычисленному соотношению. Таким образом это последнее уравнение дает давление насыщения p_{23} , как функцию температуры T_{23} , что мы как раз и хотели получить.

Следовательно, таким путем можно найти точный закон давления пара, имея *точное* уравнение состояния. Уравнение ван-дер-Ваальса, конечно, не является таковым, и вычисление показывает значительные отклонения от опыта. Между тем мы совсем не связаны уравнением ван-дер-Ваальса. Например, Клаузиус предложил более общее уравнение состояния:

$$p = \frac{R}{m} \frac{T}{v - a} - \frac{\gamma}{T(v + \beta)^2}, \quad (36)$$

которое со своими тремя константами a , β , γ значительно лучше отвечает наблюдениям. Поэтому Планк¹ положил в основу уравнение Клаузиуса, провел указанное вычисление для углекислоты, сравнил с наблюдениями Эндрюса и получил очень хорошее совпадение. Нам нет необходимости входить в подробности вычислений; просто покажем на рис. 26 согласованность их с экспериментом. Изображенная на нем кривая представляет теоретический закон насыщения, тогда как точки дают измеренные Эндрюсом значения; в виде абсцисс нанесены температуры в обычных градусах Цельсия, в виде ординат — давления в атмосферах.

Рассматривая уравнения, видим, что вычисление взаимно связанных значений p_{23} и T_{23} совсем не просто; поэтому эти формулы на практике почти не имеют значения. Напротив, принципиально важно выяснить теоретические основания, вследствие чего мы и остановились на этом вопросе.

Ясно, впрочем, что при этом теоретически определяется также значение градиента давления $\frac{dp_{23}}{dT_{23}}$ для всех значений T_{23} , и что, таким образом, становятся известными все величины, которые требуются согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона для вычисления теплоты испарения l_{23} . Другими словами, мы получаем представление об l_{23} как функции температуры кипения T_{23} . Сравним некоторые значения, вычисленные Планком

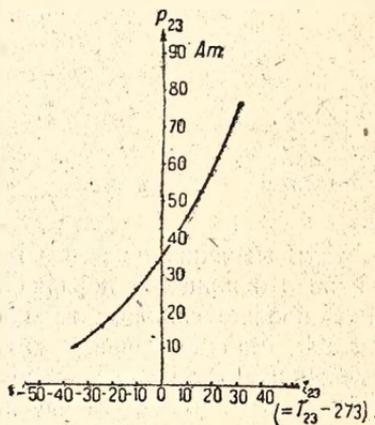


Рис. 26.

¹ P l a n c k, Wied. Ann., 13, стр. 535; 1881.

для углекислоты, с измерениями Кайете (Cailletet) и Матиса (Mathias). Последние исследователи нашли:

при -25°C	$l_{23} = 72,23$ кал
0°C	56,25 »
$+ 6,5^{\circ}$ »	50,76 »
$+ 22,04^{\circ}\text{C}$	31,80 »
$29,85^{\circ}$ »	14,40 »
$30,82^{\circ}$ »	3,72 »

Планк же нашел теоретически следующие значения:

при -19°C	$l_{23} = 84,4$ кал
$- 8,8^{\circ}\text{C}$	74,7 »
$- 0,7^{\circ}$ »	66,5 »
$+ 5,8^{\circ}$ »	59,3 »
$+ 10,9^{\circ}$ »	52,8 »
$21,7^{\circ}$ »	36,0 »
$29,8^{\circ}$ »	12,8 »
$30,9^{\circ}$ »	4,2 »

Эти значения показывают удовлетворительное совпадение, по крайней мере в отношении порядка величин и их хода, но теоретические значения вообще слишком велики сравнительно с наблюдавшимися. Отклонения, если не приписывать их погрешностям наблюдения, следует отнести на счет уравнения состояния, которое справедливо лишь приближенно и отказывается служить при очень низких температурах.

Принципиально этот способ пригоден также для определения зависимости давления плавления и давления возгонки от температуры, если найдено уравнение состояния, охватывающее все три агрегатных состояния.

52. Применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона к плавлению и возгонке (сублимации).

Значение уравнения (22) Клаузиуса-Клапейрона не исчерпывается применением его к процессу испарения. Напротив, те же самые соображения, очевидно, подходят также к плавлению и возгонке, причем на место l_{23} становится l_{12} или l_{13} , а на место T_{23} , становится T_{12} или T_{13} . По смыслу l_{12} можно назвать теплотой плавления, а l_{13} теплотой возгонки.

Следовательно, уравнение (22) для теплоты испарения заменяется следующими двумя:

$$l_{12} = T_{12} \frac{dp_{12}}{dT_{12}} (v'' - v') \quad (\text{плавление}), \quad (37)$$

$$l_{13} = T_{13} \frac{dp_{13}}{dT_{13}} (v''' - v') \quad (\text{возгонка}). \quad (38)$$

Рассмотрим сначала уравнение (37). Важнейшее заключение, какое можно из него извлечь, это что точка плавления T_{12} зависит от давления; действительно, мы можем переписать уравнение (37) так:

$$\frac{dT_{12}}{dp_{12}} = \frac{T_{12}(v'' - v')}{l_{12}}. \quad (37a)$$

Отсюда видно, что повышение давления вызывает повышение температуры плавления, если $v'' > v'$ и, напротив, понижение температуры, если $v'' < v'$. Последнее, как известно, наблюдается у воды, которая испытывает при замерзании увеличение объема на 9% . Следовательно, для воды при 0°C следует полагать:

$$v'' = 1 \frac{\text{см}^3}{\text{г}},$$

$$v' = 1,09 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}.$$

Далее, теплота плавления равна 80 кал , а в абсолютных единицах $30 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{г}}$, так что получим:

$$\frac{dT_{12}}{dp_{12}} = - \frac{273 \cdot 0,09}{80 \cdot 4,19 \cdot 10^7} \frac{\text{град см}^3}{\text{дин}}.$$

Это уравнение дает понижение точки плавления воды на абсолютную единицу давления, т. е. на *дину на см²*. Чтобы перечислить его на атмосферу, следует умножить его на 1 013 250; следовательно, получим:

$$\frac{dT_{12}}{dp_{12}} = - \frac{273 \cdot 0,09 \cdot 1013250}{80 \cdot 4,19 \cdot 10^7} = - 0,0075 \frac{\text{град}}{\text{ат}};$$

таким образом при повышении давления на 1 ат температура плавления понижается на $0,0075^\circ$, т. е. лед при температуре 0°C плавится от давления. Это подтверждено опытами Вильяма Томсона¹, брат которого Джеймс Томсон² первый вывел это заключение (впрочем, воспользовавшись старой теорией Карно). При своих опытах Томсон нашел:

при повышении давления на $8,1 \text{ ат}$ наступает понижение температуры плавления на $0,059^\circ\text{C}$,

при повышении давления на $16,8 \text{ ат}$ наступают понижение температуры плавления на $0,126^\circ\text{C}$.

Первое измерение дает $\frac{dT_{12}}{dp_{12}} = - 0,0073^\circ$, второе — $0,0075^\circ$, следовательно уравнение Клаузиуса-Клапейрона подтверждается блестящим образом. Позже Муссон (Mousson) изящным качественным опытом показал, что при очень высоких давлениях лед становится жидким даже

¹ W. Thomson, Phil. Mag. 37, 1850; Poggend. Ann., 91, 1950; удобнее всего Papers, т. I, стр. 165 и след.

² James Thomson, Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh, 2 Jan. 1849; и печатано в W. Thomsons Papers, т. I, стр. 156 и след.

при нескольких градусах ниже нуля. Наоборот, если воду любой температуры поместить в вакуум, т. е. посредством непрерывного откачивания держать давление все время очень малым, то вода должна все больше охлаждаться вследствие постоянного испарения; как только будет достигнута температура $+0,0075^\circ$, вода должна замерзнуть.

В противоположность воде у веществ, сжимающихся при отвердевании, точка плавления повышается с повышением давления. Это заключение также подтверждено опытом. Например, Бунзен (Bunsen) нашел для парафина, который относится к этому классу, следующие величины:

Давление в ат	Точка плавления в градусах Цельсия
1	46,3
85	48,9
100	49,9

Применим теперь уравнение (38) к процессу возгонки и вычислим опять температурный градиент $\frac{dp_{13}}{dT_{13}}$ давления возгонки для льда при температуре 0°C . Для этого мы должны сначала знать теплоту возгонки льда при 0°C . Последняя, очевидно, складывается из теплоты плавления l_{12} и теплоты испарения l_{23} при 0°C , что следует из простого применения первого начала: если мы один раз возгоним вещество при 0°C , другой раз сначала расплавим его и затем испарим, то в обоих случаях достигнем того же самого конечного состояния. Так как начальное состояние также было одинаковым, и в обоих случаях произведена одинаковая внешняя работа, то и введенное количество теплоты в обоих случаях одно и то же. Это как раз и требовалось доказать. Теплота испарения при 0°C согласно приведенной в § 50 формуле Геннинга, составляет 599 кал ; экспериментально найдено значение 604 кал , что согласуется с теоретической величиной в пределах погрешности опыта (около 1%); в дальнейшем будем придерживаться экспериментального значения. Теплота плавления l_{12} составляет 80 кал . Следовательно, теплота возгонки в абсолютных мерах равна $684 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{г}}$. Удельный объем насыщенного водяного пара при 0° составляет $v''' = 206\,000 \text{ см}^3/\text{г}$; это значение получается, если допустить, что водяной пар подчиняется уравнению идеального газа, о чем мы говорили выше.

Полагая при этом давление возгонки водяного пара при 0°C равным $4,58 \text{ мм Hg}$, получим указанное значение. Величину v' можно пренебречь по сравнению с большим значением v''' . Итак, получим окончательно:

$$\frac{dp_{13}}{dT_{13}} = \frac{684 \cdot 4,19 \cdot 10^7}{206\,000 \cdot 273} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \text{град}},$$

или, перечисляя давление на мм Hg :

$$\frac{dp_{13}}{dT_{13}} = \frac{684 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \cdot 760}{206\,000 \cdot 1\,013\,250 \cdot 273} = 0,382 \frac{\text{мм Hg}}{\text{град}}.$$

Для сравнения вычислим еще температурный градиент давления испарения $\frac{dp_{23}}{dT_{23}}$ для воды при 0°C . Как легко видеть, он составляет:

$$\frac{dp_{23}}{dT_{23}} = \frac{604 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \cdot 760}{206\,000 \cdot 1\,013\,250 \cdot 273} = 0,338 \frac{\text{мм Hg}}{\text{град}},$$

т. е. кривая давления возгонки p_{13} при $T = 273^\circ$ проходит на поверхности pT более круто, чем кривая давления испарения p_{23} .

53. Тройная точка.

Из предыдущих соображений можно вывести важное заключение. Представим себе на диаграмме pT кривую плавления $p_{12}(T)$ и кривую испарения $p_{23}(T)$ некоторого вещества. Обе кривые должны пересечься на поверхности pT в точке, обладающей свойством, что в ней, т. е. при совершенно определенной температуре давление плавления равно давлению испарения. На кривой плавления твердое агрегатное состояние находится в равновесии с жидким, на кривой испарения жидкое с парообразным. Отсюда следует, что в упомянутой точке пересечения должны быть в равновесии также твердое агрегатное состояние с парообразным, т. е. что кривая возгонки также проходит через точку пересечения

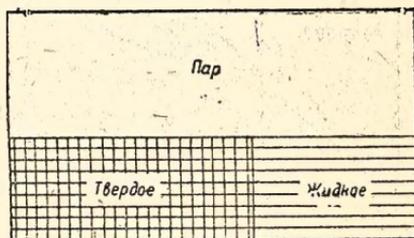


Рис. 27.

двух других кривых, или, выражаясь иначе, что в этой точке, т. е. при единственной совершенно определенной температуре, давление возгонки p_{13} должно быть равно давлению плавления p_{12} и давлению испарения p_{23} . Если бы этого не было, например, если бы давление возгонки было для температуры точки пересечения меньше давления испарения и давления плавления, то мы могли бы встретиться с следующим случаем.

Пусть на рис. 27 зачерченный в клетку прямоугольник означает рассматриваемое вещество в твердом агрегатном состоянии, а горизонтально заштрихованный прямоугольник означает то же вещество в жидком состоянии; оба находятся при температуре точки пересечения, так что давление плавления и давление пара равны. Находящееся над ними пространство пусть будет наполнено паром, давление p_{23} которого, согласно предположению, равно p_{12} , но больше, чем p_{13} . Так как при таких условиях между паром и твердым веществом равновесие невозможно, то, очевидно, пар должен отвердеть, т. е. масса твердого вещества увеличится; в то же время жидкость должна будет испаряться, чтобы поддерживать давление пара постоянно равным p_{23} . Очевидно, при этом не существовало бы равновесия между твердым и жидким агрегатными состояниями, что противоречит предположению, что мы находимся в точке

кривой плавления. Следовательно, при температуре точки пересечения, действительно, должно быть $p_{12} = p_{23} = p_{13}$.

Итак, приходим к результату, что для каждого однородного вещества имеется вполне определенная температура и вполне определенное давление, при которых могут существовать в равновесии между собою все три агрегатных состояния. Эта точка, т. е. это значение T и p называется *тройной точкой* упомянутого вещества.

Три кривыми $p_{12}(T)$, $p_{13}(T)$, $p_{23}(T)$ поверхность pT разделяется на три части, каждая из которых соответствует одному агрегатному состоянию. Выясним это при помощи рис. 28.

Пусть на рис. 28 P означает тройную точку; от нее исходит прежде всего кривая возгонки p_{13} , которая оканчивается в начале координат, так как давление возгонки (согласно опыту) исчезает только при $T=0$. Каждой точке этой кривой соответствует состояние равновесия между

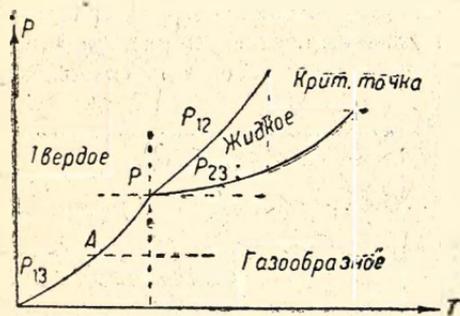


Рис. 28.

так будет продолжаться до тех пор, пока все твердое вещество не окажется сублимированным; как только останется одно лишь газообразное вещество, температура его начнет повышаться, и точка, представляющая состояние, будет передвигаться по упомянутой горизонтали вправо. Соответственно этому, области справа от кривой возгонки следует приписать газообразное состояние, а слева от нее — твердое состояние. Таким же образом можно показать, что область, лежащая между p_{12} и p_{13} , соответствует жидкому агрегатному состоянию. На рис. 28 сделаны соответствующие обозначения.

Кривая p_{23} идет только до критической точки, на которой жидкое состояние непрерывно переходит в газообразное. Остается невыясненным, оканчивается ли кривая плавления также в некоторой критической точке, в которой твердое и жидкое состояния непрерывно переходят друг в друга; одни авторы принимают это (Планк), другие оспаривают (Гамман). В последнем случае кривая p_{12} продолжалась бы до бесконечности.

Кривая плавления на рис. 28 изображена так, что повышению давления соответствует повышение температуры плавления, т. е. что $v'' > v'$, как это имеет место у большинства веществ. Но у воды $v'' < v'$, и для такого вещества диаграмма pT должна была бы принять следующий вид (рис. 29).

Оба случая, представленные на рис. 28 и 29, отличаются по некоторым своим следствиям. Это станет ясным, если через тройную точку

провести кривые $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, нанесенные на рис. 28 и 29 пунктиром. Очевидно, что на рис. 28 значения T и p , соответствующие тройной точке, являются самыми низкими значениями, при которых жидкость вообще еще может существовать, потому что обе прямые проходят совершенно вне области жидкости, с которой имеют общую только тройную точку. Иначе обстоит дело на рис. 29. Здесь температура, соответствующая тройной точке, самая высокая, при которой может существовать твердое вещество, так как соответствующая вертикальная прямая проходит совершенно вне области твердого состояния; с другой стороны, значение давления, соответствующего тройной точке, опять самое низкое, при каком жидкость еще может существовать. Этот случай имеет место у воды; мы можем, следовательно, сказать, что самая высокая температура, при которой лед может существовать, это температура тройной точки.

Перейдем теперь к определению температуры тройной точки воды по уже приведенным для воды числовым данным. С самого начала ясно, что температура 0°C не может быть температурой тройной точки, так как при этой температуре давление плавления p_{12} составляет как раз 1 ат , тогда как давление испарения $p_{23} = 4,58 \text{ мм Hg}$; при температуре же тройной точки значения этих давлений должны совпадать между собой.

Принимая во внимание, что давление плавления уменьшается с повышением температуры, а именно на 760 мм Hg при повышении температуры на $0,0075^\circ$ мы видим, что при температуре $0,0075^\circ \text{C}$ значения p_{12} и p_{23} должны быть очень близкими друг к другу. Действительно, давление плавления p_{12} должно быть почти равным нулю, а давление испарения еще почти равно $4,58 \text{ мм}$, так как для него небольшое повышение температуры на несколько тысячных долей градуса ничего не значит. Так как температура плавления очень нечувствительна к изменению давления, то ясно, что для полного совпадения обоих давлений необходимо лишь очень малое изменение температуры, которое можно исчислять десятитысячными долями градуса. Следовательно, мы можем с достаточной точностью принять за температуру тройной точки для воды значение $+0,0075^\circ$. Как уже было сказано, это самая высокая температура, какую может принять лед. Значения v' , v'' , v''' , T и p на тройной точке называются фундаментальными значениями вещества. Для воды они с достаточным приближением таковы:

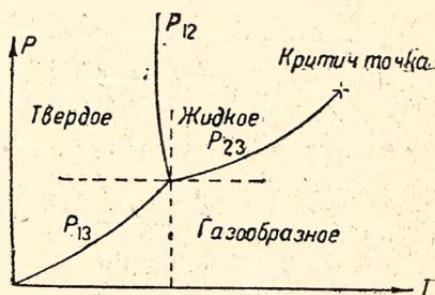


Рис. 29.

$$\left. \begin{aligned} v' &= 1,09 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}, \quad v'' = 1 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}, \quad v''' = 206\,000 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}, \\ p &= p_{12} = p_{13} = p_{23} = 4,58 \text{ мм Hg}, \\ T &= T_{12} = T_{13} = T_{23} = 273,0075^\circ \text{ абс.} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Соответственно вычислению, сделанному в конце предыдущего параграфа, кривая давления возгонки проходит в тройной точке *круче* кривой давления испарения.

В виде примера вещества, соответствующего рис. 28, возьмем углекислоту. По наблюдениям Зеленого (Zeleny) и Смита (Smith)¹, а также Таммана², тройная точка углекислоты характеризуется следующими данными:

$$\left. \begin{aligned} T = T_{12} = T_{13} = T_{23} = 216,6^\circ \text{ абс.} = -56,4^\circ \text{ C} \\ p = p_{12} = p_{13} = p_{23} = 5,11 \text{ ат.} \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Значения удельных объемов v' , v'' , v''' для тройной точки точно неизвестны. В следующей таблице приведены данные для кривой испарения и кривой возгонки по Зеленому и Смигу и для кривой плавления по Тамману³.

Температура в градусах Цельсия	Давление пара p_{23} в атмосферах	Давление плавления p_{12} в атмосферах	Давление возгонки p_{13} в атмосферах	Примечания
+ 31°	77			Крит. точка
22,22	61,13			
18,92	53,77			
11,45	47,04			
10,50		4000		
3,50		3500		
0,0	35,04			
- 4,0		3000		
-10,0	25,83			
-12,25		2500		
-20,00	19,52			
-20,50		2000		
-28,80		1500		
-30,00	14,21			
-38,00		1000		
-40,0	9,88			
-47,4		500		
-50,0	6,73			
-56,4	5,11	5,11	5,11	Тройн. точка
-60,0	(4,35)		3,92	
-65,5	(3,30)			
-70,0			1,88	
-78,2			1,00	
-90,0			0,38	
-104,0			0,10	

¹ Zeleny und Smith, Physik. Zeitschrift, 7, стр. 670; 1906.

² Тамманн, Wied. Ann., 68, стр. 572; 1899.

³ Согласно Тамману, существует несколько видоизменений твердой CO_2 , каждому из которых принадлежит особая кривая плавления (и кривая возгонки). Деланные в дальнейшем указания относятся к CO_2 I.

По этим данным построена следующая диаграмма pT для CO_2 (рис. 30); она дает полный обзор термодинамического поведения этого вещества. Проще всего проследить процессы при постоянном объеме и при постоянной температуре. Прежде всего констатируем, что так как тройная точка лежит при $-56,4^\circ\text{C}$ и давлении в $5,11 \text{ ат}$, то CO_2 нельзя превратить в жидкость при атмосферном давлении никаким понижением температуры. Действительно, проведенная на рис. 30 горизонталь $p = 1 \text{ ат}$ проходит нацело в области твердого и газообразного состояний; следовательно, при давлении в 1 ат углекислота может быть лишь твердой или газообразной. Какое из этих двух состояний она примет, зависит от температуры. Этим объясняется, например, что из баллонов с углекислотой, содержащих жидкую углекислоту при высоком давлении и комнатной температуре, получают при понижении давления до одной атмосферы сначала газообразную CO_2 , которая затем отвердевает; она затвердевает, потому что охлаждение при расширении так велико, что углекислота попадает в область твердого состояния на диаграмме pT . Притом твердая CO_2 при атмосферном давлении принимает температуру $-78,2^\circ\text{C}$, так как при этой температуре давление возгонки составляет как раз 1 ат .

Переходя при $-78,2^\circ\text{C}$ к более высоким давлениям, поддерживая температуру постоянной, мы все время остаемся в области твердого состояния и нам никогда не удастся войти в область жидкого состояния (у воды это имело бы место, так как у нее точка плавления понижается с давлением).

Это как раз соответствует положению, что ниже температуры тройной точки $-56,4^\circ\text{C}$ углекислоту нельзя конденсировать ни при каком давлении.

Таким образом, исходя из любого состояния CO_2 , можно указать результат любого процесса.

Впрочем, следует указать, что рис. 28 и 29 несовершенны в одном отношении: они содержат только *стабильные* состояния и *все наши утверждения о возможности существования различных агрегатных состояний справедливы только с этой оговоркой*.

В действительности, наряду с этими состояниями, могут осуществляться еще другие, «лабильные» или «метастабильные». Например, известно, что жидкую воду можно при атмосферном давлении нагреть выше 100° («перегревание»), например, до 102°C . Но эта точка ($p = 1 \text{ ат}$, $T = 375^\circ$ абс.) находится на диаграмме pT воды в области пара; и все-таки мы можем иметь там жидкую воду. Точно так же мы можем охладить воду при атмосферном давлении ниже 0°C без наступления замерзания, при соответствующих условиях до -10° . Эта точка ($p = 1 \text{ ат}$,

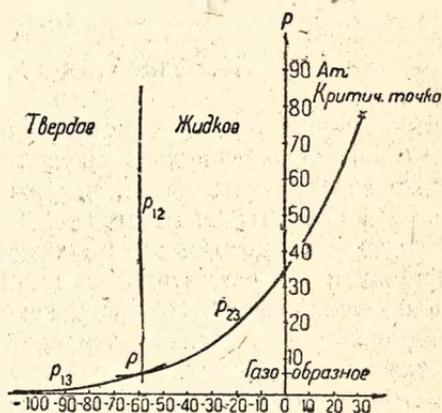


Рис. 30.

$T = 263^\circ$) лежит вполне в области *твердого* состояния. В этом случае перед нами «переохлаждение».

Точно также можно продолжить кривую давления пара *ниже* тройной точки; например, в вышеприведенной таблице для CO_2 указаны давления пара при жидкой CO_2 еще ниже — $56,4^\circ \text{C}$, на таблице они поставлены в скобках, чтобы отличить их от стабильных, не переохлажденных состояний. Эти состояния при небольших сотрясениях, при соприкосновении переохлажденной жидкости с некоторым количеством вещества в твердом состоянии и т. д. тотчас переходят в стабильные состояния, которые только и изображены на рис. 28—30. Но следует помнить, что это вполне возможные состояния, которые в смысле второго начала должны отличаться от стабильных только меньшим значением энтропии. Мы еще рассмотрим этот вопрос подробнее. X

54. Аллотропическое превращение.

Существуют вещества, которые могут образовать в твердом состоянии два или больше видоизменения. Согласно Тамману, сюда относятся также вода и углекислота, что мы простоты ради не принимали во внимание в предыдущем параграфе. Типичный пример таких веществ представляет сера, которая кристаллизуется в ромбической и моноклинической системах и соответственно этому называется «ромбической» или «моноклинической» серой. Превращение происходит при данном давлении при совершенно определенной температуре, причем поглощается или освобождается определенное количество (скрытой) теплоты, так называемой *теплоты превращения*. Это превращение есть прерывное изменение одной модификации в другую; причем при температуре превращения обе модификации находятся между собой в равновесии. Короче говоря, рассматриваемый здесь процесс совершенно аналогичен процессу плавления или испарения. Поэтому к нему также применима формула Клаузиуса-Клапейрона (21), причем только слова «жидкое» и «парообразное» здесь нужно заменить словами «моноклиническое» или «ромбическое» видоизменение. Таким образом для теплоты превращения l_u , образующейся при аллотропическом превращении серы при температуре превращения T_u и давлении p_u , имеем следующее уравнение:

$$l_u = T_u \frac{dp_u}{dT_u} (v_{\text{мон}} - v_{\text{ромб}}). \quad (41)$$

При давлении в 1 ат точка превращения лежит при $95,5^\circ \text{C} = 368,5^\circ$ абс. При атмосферном давлении ромбическая сера стабильна ниже этой температуры, моноклиническая — выше этой температуры. Температуру превращения сдвигается — точно так же, как температура кипения — при более высоком давлении к более высоким температурам; например, Рейхер¹ (Reicher) и Тамман² нашли следующие числа:

¹ Reicher, Zeitschrift für Kristallographie, 8, стр. 593; 1884.

² Tamman, Wied. Ann., 68, стр. 635; 1899.

Давление превращения P_u в атмосферах	Температура превращения T_u в градусах абс.	Температура превращения в градусах Цельсия
1	368,5	95,5
16	369,2	96,2
123	373,11	100,11
391	383,11	110,11
638	393,01	120,01
873	402,91	129,91
1108	413,10	140,10
1350	423,10	150,10

Из этих чисел получается, при $T = 368,5^\circ$ абс. и точке превращения при атмосферном давлении, следующий градиент давления:

$$\left(\frac{dp_u}{dT_u}\right)_{368,5} = \frac{1}{0,049} \frac{\text{ат}}{\text{град}} = \frac{1013250}{0,049} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \text{град}},$$

а разность $v_{\text{мон}} - v_{\text{ромб}}$ имеет следующее значение ¹:

$$v_{\text{мон}} - v_{\text{ромб}} = 0,014 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Соответственно этому для теплоты превращения l_u серы получаем в кал/г:

$$l_u = \frac{368,5 \cdot 1013250 \cdot 0,014}{0,049 \cdot 4,19 \cdot 10^7} \text{ кал/г} = 2,52 \text{ кал/г}.$$

Экспериментально Брёнстедт (Brönstedt)² нашёл значение 2,41 кал/г, относящееся к 0°C ; оно еще несколько повысится, если соответственно уравнению (125) главы второй учитывать изменение l_u с температурой. Следовательно, совпадение настолько хорошо, как только можно ожидать, принимая во внимание трудность изменения.

Диаграмма pT для серы, т. е. вещества, обнаруживающего два твердых видоизменения, конечно, сложнее, чем диаграммы, которые мы рассматривали до сих пор и которые изображены на рис. 28—30; так как здесь мы имеем не три предельные кривые p_{12} , p_{13} , p_{23} , но шесть. Прежде всего, каждое твердое видоизменение имеет свое собственное давление возгонки (p_{13}' и p_{13}''), затем свое собственное давление плавления (p_{12}' и p_{12}''); к этому присоединяется обычная кривая испарения p_{23} , и наконец, кривая превращения p_u . Пусть величины с одним штрихом относятся к ромбической сере, а с двумя штрихами — к моноклинической сере.

С самого начала ясно, что здесь могут образоваться несколько трой-

¹ Тамманн, Ann. d. Phys., 3, стр. 178; 1900.

² Brönstedt, Zeitschrift f. phys. Chemie, 55, стр. 371; 1906.

ных точек, так как в равновесии могут быть следующие комбинации трех различных состояний:

1.	$S_{ромб.}$	$S_{мон.}$	$S_{газ.}$	назовем эту тройную точку	P_1
2.	$S_{мон.}$	$S_{жидк.}$	$S_{газ.}$	»	P_2
3.	$S_{ромб.}$	$S_{мон.}$	$S_{жидк.}$	»	P_3
4.	$S_{ромб.}$	$S_{жидк.}$	$S_{газ.}$	»	P_4

Правда, не было сказано, что все четыре тройные точки соответствуют стабильным состояниям; к этому мы еще вернемся.

При более низких температурах, например, при комнатной температуре имеем в качестве стабильной модификации ромбическую серу, давление пара которой измерили Р у ф ф (Ruff) и Г р а ф (Graf)¹. Из их результатов вытекает, что в точке превращения при $95,5^\circ\text{C}$ давление возгонки ниже $0,01\text{ мм Hg}$, следовательно, очень мало. С другой стороны, при этой температуре давление превращения p_u равно 1 ат , следовательно, указанная температура не может принадлежать тройной точке. Напротив, обратим внимание, что согласно приведенной таблице температура превращения падает примерно на $0,05^\circ$ при понижении давления превращения на одну атмосферу; очевидно, при температуре $95,45^\circ\text{C}$ оба давления становятся почти равными. Следовательно, мы можем с достаточным приближением определить тройную точку P_1 такими данными:

$$P_1 \dots [T \approx (273 + 95,45)^\circ \text{ абс.}, p \approx 0,01 \text{ мм Hg}]. \quad (42)$$

В этой точке пересекаются прежде всего кривые p_{13}' и p_u , затем через нее должна проходить кривая p_{13}'' , т. е. кривая возгонки моноклинической серы.

Идя по кривой возгонки моноклинической серы, мы должны придти к новой тройной точке P_2 , в которой находятся в равновесии моноклиническая, жидкая и газообразная сера. Эту точку получим, наблюдая кривую плавления p_{12}'' и кривую возгонки p_{13}'' моноклинической серы. При атмосферном давлении точка плавления моноклинической серы лежит при $119,25^\circ\text{C}$. С другой стороны, согласно Рuffу и Графу, при точке плавления $119,25^\circ\text{C}$ давление возгонки p_{13}'' составляет $0,04\text{ мм Hg}$; следовательно, указанная температура $119,25^\circ$ опять-таки не может быть температурой тройной точки P_2 , так как давление плавления p_{12}'' составляет там 1 ат . Однако так как температуры плавления всегда очень мало изменяются от давления, то достаточно очень малого понижения температуры (например, на несколько сотых долей градуса), чтобы сравнять давление плавления p_{12}'' с давлением возгонки p_{13}'' . Поэтому тройная точка P_2 приближенно характеризуется следующими данными:

$$P_2 \dots [T \approx (273 + 119,20)^\circ \text{ абс.}; p \approx 0,03 \text{ мм Hg}]. \quad (43)$$

Через точку P_2 , кроме p_{12}'' и p_{13}'' , проходит также кривая испарения p_{23} . Третья возможная тройная точка P_3 есть та, в которой находятся в равновесии ромбическая, моноклиническая и жидкая сера. Поэтому

¹ Ruff und Graf, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 58, 1906.

находим ее положение, продолжая до пересечения кривые p_u и p_{12}' . Последнюю кривую определил Тамман¹; его наблюдения содержатся в следующей таблице:

p'_{12} в ат	$T_{12}' - 273$
(1)	(114,5)° С
(199)	(120,0)° »
(534)	(129,9)° »
(914)	(141,1)° »
1320	151,1° С
1551	156,1° »
1838	163,1° »
2149	170,1° »
2650	180,1° »
3143	190,1° »

К значениям, заключенным в скобки, мы сейчас вернемся. Сравнивая значения давлений p_u и p_{12}' в обеих последних таблицах, видим, что они принимают очень близкое значение при температуре около 150° С; более точные числа приводит Тамман.

$$P_3 \dots [T = (273 + 151)^\circ \text{ абс.}; p = 1320 \text{ ат}]. \quad (44)$$

Через эту точку P_3 кроме p_u и p_{12}' проходит также еще p_{12}'' , кривая плавления моноклинической серы.

Вследствие огромной разности давлений, получающихся на диаграмме, невозможно вычертить в небольшом масштабе верное изображение; этого можно бы достичь, взяв за ординаты логарифмы давления. Мы отказываемся от этого и приводим *схематическое* изображение диаграммы pT для серы (рис. 31).

Три тройных точки, таким образом, определены; спрашивается, где находится четвертая, в которой встречаются ромбическая, жидкая и газообразная сера. Эта точка должна лежать на вышеуказанной кривой плавления p_{12}' ромбической серы и на кривой возгонки серы p_{13}' . Продолжим последнюю кривую p_{13}' за тройную точку P_1 к большим давлениям и температурам; кривую же p_{12}' продолжим за P_3 назад к более низким давлениям и температурам (с помощью значений, поставленных на последней таблице в скобках). Пересечение этих двух прямых даст точку при 114,5° С и давлении около 0,03 мм Hg; следовательно, она падает на область моноклинической серы и должна быть поэтому лабильна, как следовало заключить уже по тому обстоятельству, что кривые p_{12}' и p_{13}' пришлось продолжить за прежние тройные точки. Тем не менее эту четвертую тройную точку

$$P_4 \dots [T \approx (273 + 114,5)^\circ \text{ абс.}; p \approx 0,03 \text{ мм Hg}] \quad (45)$$

¹ Тамман, Ann. d. Phys., 3, стр. 178; 1900.

легко реализовать, так как, например, ромбическую серу нетрудно перегреть выше температуры превращения $95,5^{\circ}\text{C}$; точно так же возможно (так как продолжение в обратном направлении кривой p_{23} также проходит через P_4) охладить жидкую серу ниже температуры тройной точки P_2 без того, чтобы она затвердела.

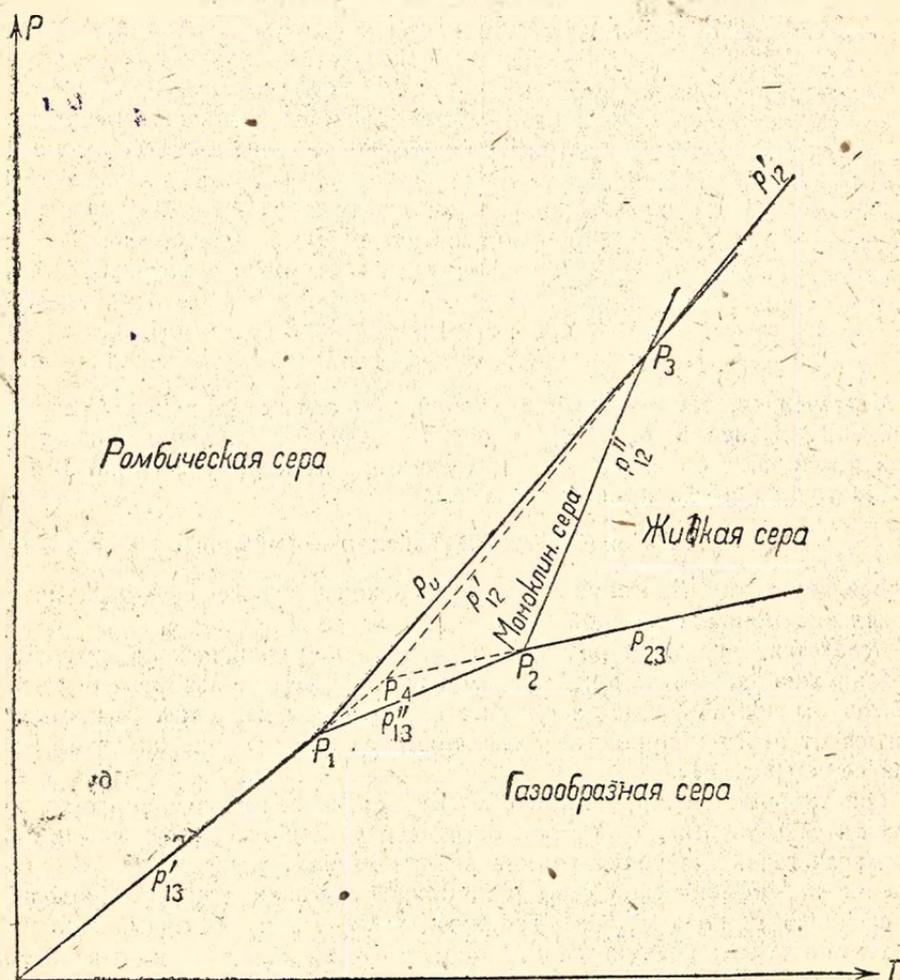


Рис. 31.

Из диаграммы узнаем важное обстоятельство: *не существует точки (так называемой четверной точки), в которой находятся в равновесии между собою все четыре агрегатных состояния (ромбическое, моноклиническое, жидкое и газообразное)*. Спрашивается, есть ли это случайная особенность серы или же это общая закономерность для всех химически однородных веществ. *Правило фаз Джиббса*, которое будет обосновано ниже, решает вопрос в последнем смысле.

55. Термическая диссоциация.

Этим не исчерпывается возможность применения уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Напротив того, существуют, как впервые показал в 1867 г. Дебрей (Debray), процессы термического разложения, при которых образуется состояние равновесия, совершенно аналогичное состоянию между жидкостью и насыщенным паром.

Дебрей исследовал случай разложения CaCO_3 на CaO и CO_2 . Экспериментальные факты таковы. Если поместить CaCO_3 в вакуированный сосуд и нагреть до определенной температуры, то строго определенная часть углекислого кальция разлагается на твердую CaO и газообразную CO_2 . Эта последняя развивает определенное давление, которое зависит только от температуры. Разложение продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто это давление. Если пытаться понизить давление при постоянной температуре путем изотермического расширения, то просто разлагается больше CaCO_3 , пока давление не примет снова прежнего значения. Если пытаться, наоборот, повысить давление путем изотермического сжатия, то процесс идет обратно, причем из CaO и CO_2 снова образуется CaCO_3 ; и так до тех пор, пока опять не установится давление, соответствующее температуре. Следовательно, система ведет себя относительно состояния равновесия точно так, как, например, система жидкость-пар. Поэтому прямо говорят об «испарении» CaCO_3 . Установившееся давление равновесия будем называть здесь *давлением насыщения* или *давлением диссоциации* или *давлением реакции*, а температуру, при которой имеет место равновесие, соответственно *температурой диссоциации* и т. д.

Понятно без пояснения, что здесь должно быть применено уравнение Клаузиуса-Клапейрона: впервые это признал Г ор с т м а н (Horstmann). Здесь целесообразно относить все к граммолекуле, так как разложение 1 моля CaCO_3 дает как раз 1 моль CaO и 1 моль CO_2 . Для отличия от теплоты превращения l , отнесенной к 1 г, мы будем вообще обозначать теплоту превращения, отнесенную к 1 молю, соответствующей большой буквой L .

Так как объемами молей твердых составных частей по сравнению с объемом моля газообразной углекислоты можно пренебречь, то уравнение (21) имеет здесь простой вид:

$$L = T \frac{dp}{dT} v''' ,$$

где v''' означает объем 1 моля CO_2 при давлении p и абсолютной температуре T . Допустив затем, что к газообразной CO_2 приложимо уравнение для идеального газа, можем написать:

$$L = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} . \quad (46)$$

При этом L есть «теплота разложения» 1 моля CaCO_3 или «теплота образования» 1 моля CO_2 . Она определена Форкраном (de Forcrand) и Ю. Томсенем (J. Thomsen) в 43 000 кал/моль.

Давление диссоциации p , как функция температуры разложения T определяется различно; в следующей таблице мы приведем наиболее точные числа Ризенфельд-Потта (Riesefeld-Pott) ¹:

p в мм Hg	Температура в градусах Цельсия	p в мм Hg	Температура в градусах Цельсия
30	547	95	747
31	567	120	767
34	587	155	787
36	607	205	807
38	627	270	827
42	647	375	847
48	667	500	867
55	687	625	887
65	707	950	907
75	727	1400	927

При атмосферном давлении температура разложения в пределах погрешности, составляющей $\pm 5^\circ$, равна $900^\circ \text{C} = 1173^\circ \text{абс.}$ Затем графическим путем получим с помощью вышеприведенных чисел градиент давления $\frac{dp}{dT}$:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=1173} = 11,4 \frac{\text{мм Hg}}{\text{град}}.$$

Отсюда найдем теплоту диссоциации на моль, согласно уравнению (46), в калориях:

$$L = \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 1173^2 \cdot 11,4}{4,19 \cdot 10^7 \cdot 760} = 41\,300 \frac{\text{кал}}{\text{моль}},$$

что хорошо согласуется с значением, найденным экспериментально.

Со времени исследования этого первого примера термической диссоциации стали известны многие другие случаи этого рода. Из них упомянем здесь лишь о поведении кристаллов, содержащих кристаллизационную воду. Например, если поместить в вакуум кристалл ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), то он частично разлагается на FeCl_3 и $6\text{H}_2\text{O}$, пока не образуется определенное давление водяного пара, характерное для этого соединения. В случае непрерывного откачивания пара, разложение происходит до конца и кристалл «выветривается». Наоборот, выветренный кристалл можно заставить соединиться с водой, помещая его в атмосферу водяного пара. В таком случае опять образуется кристаллогидрат в таком количестве, пока не будет достигнуто давление насыщения, соответствующее данной температуре. Здесь также вполне оправдывается формула Клаузиуса-Клапейрона.

Наконец, упомянем, что можно с той же точки зрения рассматривать и вычислять также теплоту растворения, образующуюся при растворении соли или кислоты в растворителе. К этому мы вернемся ниже.

¹ Pott, Diss. Freiburg, 1905. Цитировано по Landolt-Börnstein-Roth, 4 Aufl.

56. Энергия, энтропия, изотермически-изобарный потенциал неоднородной системы.

Рассмотрев в предыдущих параграфах многосторонние применения уравнения Клаузиуса-Клапейрона, снова вернемся к общему исследованию и установим общие выражения для энергии и энтропии.

Из уравнения (6) в связи с уравнениями (9) и (10) прежде всего получим следующее значение для изменения удельной энтропии s :

$$ds = \frac{q_0}{T} dT + \frac{q_1}{T} d\xi.$$

Но для q_0 мы уже раньше ввели обозначение γ , а для q_1 , обозначение l , чтобы этим напоминать об их характере, как особого рода удельной теплоемкости или скрытой теплоты превращения. Таким образом можем переписать последнее уравнение так:

$$ds = \frac{\gamma}{T} dT + \frac{l}{T} d\xi. \quad (47)$$

Подобным же образом находим из уравнений (3), (7) и (8) для изменения удельной энергии u следующее уравнение:

$$du = \left\{ \gamma - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\xi} \right\} dT + \left\{ l - p \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_T \right\} d\xi. \quad (48)$$

При этом переменную ξ можно выбирать еще совершенно произвольно; определим ее теперь аналогично тому, как в § 50, только выбрав здесь более общее обозначение. Рассмотрим термодинамическое равновесие каких-нибудь двух состояний a и b , получаемых при испарении, плавлении, возгонке, при аллотропическом превращении, термической диссоциации и т. д., и придадим вообще величинам, относящимся к первому и второму состояниям, верхние индексы a и b ; двойные индексы будем придавать, если понадобится, таким величинам, которые общи обоим состояниям или относятся к превращению одного состояния в другое; например, давление превращения обозначим через p_{ab} , температуру превращения через T_{ab} , теплоту превращения через l_{ab} и т. д.

При среднем удельном объеме неоднородного вещества v , удельном объеме в первом состоянии $v^{(a)}$ и во втором состоянии $v^{(b)}$, можем аналогично уравнению (18) полагать:

$$v = v^{(a)} (1 - \xi) + v^{(b)} \xi; \quad (49)$$

следовательно, ξ есть теперь вообще та часть единицы массы рассматриваемого вещества, которая находится в состоянии b . Поэтому имеем:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_T = v^{(b)} - v^{(a)},$$

и уравнение (48) переходит в следующее:

$$du = \left(\gamma - p_{ab} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\xi} \right) dT + (l_{ab} - p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)})) d\xi; \quad (50)$$

отсюда, привлекая формулу Клаузиуса-Клапейрона, имеем:

$$du = \left(\gamma - p_{ab} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\xi} \right) dT + l_{ab} \left(1 - \frac{p_{ab}}{T} \frac{dp_{ab}}{dT} \right) d\xi. \quad (50a)$$

Чтобы не слишком загромождать уравнения, опустим пока двойной индекс при T , от чего не может произойти ошибки.

Уравнения (47) и (50) могут служить для определения энтропии s и энергии u .

Вычислим прежде всего удельную энтропию или вернее ее приращение по сравнению с ее значением s_0 в произвольно выбраном нормальном состоянии. Определим последнее так, чтобы при нем температура $T = T_0$, а рассматриваемое вещество было еще целиком в состоянии a , т. е. ξ было бы равно нулю. Значение s должно быть указано для любого значения T и ξ . В таком случае, интегрируя уравнение (47), имеем:

$$s = \int_{T_0}^T \frac{\gamma}{T} dT + \int_0^{\xi} \frac{l_{ab}}{T} d\xi + s_0.$$

Интегрирование можно провести по любому обратимому пути. Представим себе, что вещество нагрето от T_0 до T , причем все время поддерживалось $\xi = 0$; в таком случае, во время этой части процесса второй интеграл постоянно равен нулю. γ , удельная теплоемкость при постоянной ξ (или здесь точнее при $\xi = 0$), как мы уже раньше отметили, для твердых и жидких тел практически совпадает с удельной теплоемкостью при постоянном давлении, которое мы обозначим здесь по смыслу $(c_p)_a$. После того как достигнута температура T , мы можем повести превращение в другое состояние b изотермически обратимым путем; при этом множитель $\frac{l_{ab}}{T}$ можно вынести за знак интеграла, который примет простое значение $\frac{l_{ab}}{T} \xi$. Итак, для удельной энтропии s в состоянии (T, ξ) получаем следующее значение:

$$s(T, \xi) = \int_{T_0}^T \frac{(c_p)_a}{T} dT + \frac{l_{ab}}{T} \xi + s_0. \quad (51)$$

Значение $\xi = 0$ дает энтропию для того случая, когда тело находится нацело в состоянии a ; $\xi = 1$ дает равным образом энтропию тела, совершенно переведенного в состояние b . Обозначая оба эти значения через $s^{(a)}$ и $s^{(b)}$, получим из уравнения (51):

$$\left. \begin{aligned} s^{(a)} &= s_0 + \int_{T_0}^T \frac{(c_p)_a}{T} dT. \\ s^{(b)} &= s_0 + \int_{T_0}^T \frac{(c_p)_a}{T} dT + \frac{l_{ab}}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Следовательно, приращение энтропии при постоянной температуре вследствие перехода 1 г вещества из состояния a в состояние b равно:

$$s^{(b)} - s^{(a)} = \frac{l_{ab}}{T}. \quad (53)$$

Впрочем, это уравнение также приемлемо, если исходить из определения $ds = \frac{d'q_r}{T}$, так как при данных условиях как раз $d'q_r = l_{ab}$. Поступая таким же образом при вычислении внутренней энергии, получим из уравнения (50) или (50а):

$$u(T, \xi) = \int_{T_0}^T \left\{ (c_p)_a - p_{ab} \frac{dv^{(a)}}{dT} \right\} dT + \{ l_{ab} - p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)}) \} \xi + u_0. \quad (54)$$

Значение u_0 относится при этом опять к нормальному состоянию, определяемому «координатами» $(T_0, 0)$. Если вещество находится целиком в состоянии a или в состоянии b , то имеем такие частные значения внутренней энергии:

$$\left. \begin{aligned} u^{(a)} &= \int_{T_0}^T \left\{ (c_p)_a - p_{ab} \frac{dv^{(a)}}{dT} \right\} dT + u_0, \\ u^{(b)} &= \int_{T_0}^T \left\{ (c_p)_a - p_{ab} \frac{dv^{(a)}}{dT} \right\} dT + \{ l_{ab} - p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)}) \} + u_0; \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

следовательно, разность энергии на 1 г при переходе от состояния a в состояние b равна:

$$u^{(b)} - u^{(a)} = l_{ab} - p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)}). \quad (56)$$

Это уравнение также легко понять без вычисления, если исходить из уравнения энергии $du = d'q - p dv$ и принять во внимание, что при описываемом процессе p есть постоянное давление превращения p_{ab} . Величина $p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)})$, очевидно, есть внешняя работа, которая должна быть произведена для расширения удельного объема $v^{(a)}$ до $v^{(b)}$. Будет целесообразно разделить теплоту превращения l_{ab} на два слагаемых: часть λ_{ab} , которая расходуется на сопровождающую превращение *внутреннюю* работу против молекулярных сил, и вторую часть $p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)})$, которая должна компенсировать внешнюю работу, характеризованную выше. Таким образом, полагая

$$l_{ab} = \lambda_{ab} + p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)}),$$

имеем так называемую *внутреннюю теплоту превращения*:

$$\lambda_{ab} = l_{ab} - p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)}), \quad (56a)$$

тогда как выражение $p_{ab} (v^{(b)} - v^{(a)})$ называется *внешней теплотой превращения*. Эта терминология употребляется именно при переходе из жидкого агрегатного состояния в парообразное («внутренняя» и «внешняя» теплота испарения). При этом уравнение (56) принимает следующий простой вид:

$$u^{(b)} - u^{(a)} = \lambda_{ab}, \quad (56b)$$

т. е. разность энергии на 1 г при переходе от a к b равна *внутренней теплоте превращения*.

Подставляя затем в уравнение (56) для l_{ab} значение $T(s^{(b)} - s^{(a)})$ из уравнения (53), получим соотношение, которое можем понимать как условие существования состояний a и b в равновесии между собою; находим:

$$s^{(b)} - s^{(a)} = \frac{u^{(b)} - u^{(a)} + p_{ab}(v^{(b)} - v^{(a)})}{T_{ab}}, \quad (57)$$

где для ясности пишем T_{ab} вместо T . В самом деле, мы можем получить из уравнения (57) все прежние наши результаты, преобразуя надлежащим образом левую сторону именно; исходя из определения энтропии:

$$ds = \frac{du + p dv}{T},$$

получим разность $s^{(b)} - s^{(a)}$, интегрируя это последнее уравнение между a и b :

$$s^{(b)} - s^{(a)} = \int_a^b \frac{du + p dv}{T};$$

при этом переход от a к b может быть произвольным, если только он обратим. Выбирая изотермический переход при температуре $T = T_{ab}$, получим из последнего уравнения:

$$s^{(b)} - s^{(a)} = \frac{u^{(b)} - u^{(a)}}{T_{ab}} + \frac{1}{T_{ab}} \int_{v^{(a)}}^{v^{(b)}} p dv, \quad (58)$$

откуда, при соединении с уравнением (57), вытекает как условие равновесия состояний a и b следующее равенство:

$$\int_{v^{(a)}}^{v^{(b)}} p dv = p_{ab}(v^{(b)} - v^{(a)}). \quad (59)$$

При этом слева p надлежит считать функцией v соответственно уравнению равновесия, тогда как справа p_{ab} означает постоянное давление превращения. Но это уравнение нам знакомо: например, в применении к испарению, оно содержит так называемое правило Максвелла, сформулированное в уравнении (29) и вытекающее из уравнения (59), если индексы a и b заменить двумя и тремя чертами. Далее, уравнение (59) содержит вместе с равенством $p_{ab} = p_{ba}$, выражающим, что при равновесии в обоих состояниях a и b давление одинаковое, еще теорию закона насыщения, изложенную нами в § 51 для случая испарения.

Наконец, так как p и T остаются при превращении постоянными, выразим условие равновесия (57) через изотермически-изобарный потенциал для единицы массы $\psi = s - \frac{u + pv}{T}$, который определен в уравнении (69) третьей главы. Можем написать уравнение для этого условия так:

$$s^{(b)} - \frac{u^{(b)} + p_{ab}v^{(b)}}{T_{ab}} = s^{(a)} - \frac{u^{(a)} + p_{ab}v^{(a)}}{T_{ab}},$$

или (относя к любой массе):

$$\Phi^{(b)} = \Phi^{(a)}. \quad (60)$$

Это простейшая форма, к которой можно привести условие равновесия двух состояний a и b : если два состояния однородного вещества находятся в равновесии между собою, то оба имеют одинаковое значение изотермически-изобарного потенциала.

Уравнение

$$\underline{\Phi^{(b)} - \Phi^{(a)} = 0},$$

рассматриваемое как условие равновесия обоих состояний a и b , очевидно, определяет кривую давления превращения p_{ab} , как функцию температуры превращения T_{ab} на поверхности pT . Применяя его к трем агрегатным состояниям однородного вещества, например H_2O , находим:

$$\begin{aligned} \text{для кривой испарения } p_{23} \dots \Phi'' - \Phi''' &= 0, \\ \text{» » плавания } p_{12} \dots \Phi' - \Phi'' &= 0, \\ \text{» » возгонки } p_{13} \dots \Phi' - \Phi''' &= 0. \end{aligned}$$

Если какая-нибудь точка поверхности pT удовлетворяет двум уравнениям из этих трех (в точке пересечения двух кривых), то эта же точка удовлетворяет и третьему уравнению: это можно обнаружить путем соответствующего вычитания одного уравнения из другого; т. е. в этой точке находятся в равновесии все три состояния, как мы это уже подробно излагали выше.

Итак, мы видим, что с помощью изотермически-изобарных потенциалов можно особенно просто формулировать или найти все прежние результаты.

Наконец, обратим внимание еще на следующее: соответственно уравнению (60), Φ не изменяется при переходе вещества от a к b , например, при испарении жидкости. Это утверждение эквивалентно тому, что здесь для возможного перемещения равновесия должно быть $\delta\Phi = 0$. Но это есть наше прежнее условие равновесия (80) главы третьей, которое мы вывели там в общем виде из принципа возрастания энтропии, тогда как здесь мы нашли его для частного случая взаимного превращения двух состояний.

57. Общий вывод условий равновесия.

До сих пор мы исследовали случаи, когда части химически однородного вещества, пространственно смежные, находились в равновесии между собою. Мы рассматривали, например, жидкость рядом с ее насыщенным паром, ромбическую серу рядом с моноклинической серой; далее, лед, воду, водяной пар в тройной точке и т. д. Расширяя понятие «агрегатное состояние», называют, согласно Джиббсу, эти пространственно разделенные части системы *фазами* ее. При этом выяснилось, что в каждой фазе вещества имеют одинаковое давление p , температуру T и термодинамический потенциал ϕ на единицу массы.

Докажем теперь это положение для совершенно произвольно составленной химически однородной системы, состоящей, например, из β фаз с массами

$$M', M'', \dots, M^{(\beta)}.$$

Притом положим, что система адиабатически изолирована и над ней не совершается внешняя работа. В таком случае внутренняя энергия U постоянна, так же как общий объем V и общая масса M . Это выражают следующие уравнения:

$$\begin{aligned} M' + M'' + \dots + M^{(\beta)} &= M = \text{const}, \\ M'v' + M''v'' + \dots + M^{(\beta)}v^{(\beta)} &= V = \text{const}, \\ M'u' + M''u'' + \dots + M^{(\beta)}u^{(\beta)} &= U = \text{const}, \end{aligned} \quad (61)$$

где $v', v'', \dots, v^{(\beta)}$ и $u', u'', \dots, u^{(\beta)}$ обозначают удельные объемы и удельные энергии отдельных фаз системы.

Но для адиабатической системы, согласно уравнению (76) третьей главы, условием равновесия является равенство:

$$\delta S = 0, \quad (62)$$

Общая энтропия S составляется здесь, как и общая энергия U и общий объем V , из частных энтропий $s^{(\lambda)}$ следующим образом:

$$S = M's' + M''s'' + \dots + M^{(\beta)}s^{(\beta)}. \quad (63)$$

Поэтому условие равновесия (62) можно подробно написать так:

$$\sum_{\lambda}^{1, \beta} M^{(\lambda)} \delta s^{(\lambda)} + \sum_{\lambda}^{1, \beta} s^{(\lambda)} \delta M^{(\lambda)} = 0. \quad (64)$$

При этом посредством δ определяется *возможное* изменение системы, т. е. такое бесконечно малое перемещение, при котором не нарушаются условия равновесия, именно уравнение (61). Следовательно, между вариациями $\delta M^{(\lambda)}$, $\delta v^{(\lambda)}$ и $\delta u^{(\lambda)}$ существуют еще следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \delta M' + \delta M'' + \dots + \delta M^{(\beta)} &\equiv \sum \delta M^{(\lambda)} = 0, \\ M'\delta v' + v'\delta M' + M''\delta v'' + v''\delta M'' + \dots + M^{(\beta)}\delta v^{(\beta)} + \\ &+ v^{(\beta)}\delta M^{(\beta)} \equiv \sum (M^{(\lambda)}\delta v^{(\lambda)} + v^{(\lambda)}\delta M^{(\lambda)}) = 0, \\ M'\delta u' + u'\delta M' + \dots + M^{(\beta)}\delta u^{(\beta)} + u^{(\beta)}\delta M^{(\beta)} &\equiv \\ &\equiv \sum (M^{(\lambda)}\delta u^{(\lambda)} + u^{(\lambda)}\delta M^{(\lambda)}) = 0. \end{aligned} \quad (65)$$

Присоединяя сюда общее определение энтропии, напомним вместо $\delta s^{(\lambda)}$ ее значение $\frac{\delta u^{(\lambda)} + p_{\lambda} \delta v^{(\lambda)}}{T_{\lambda}}$ и получим из уравнения (64) следующее уравнение:

$$\sum_{\lambda} \frac{M^{(\lambda)}}{T_{\lambda}} \delta u^{(\lambda)} + \sum_{\lambda} \frac{M^{(\lambda)}}{T_{\lambda}} p_{\lambda} \delta v^{(\lambda)} + \sum_{\lambda} s^{(\lambda)} \delta M^{(\lambda)} = 0, \quad (66)$$

где $\delta M^{(\lambda)}$, $\delta u^{(\lambda)}$, $\delta v^{(\lambda)}$ связаны с только что указанными дополнительными условиями (65). Умножаем поочередно эти уравнения, как в механике,

на множители Лагранжа $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ и, складывая их с уравнением (66), получим:

$$\sum_{\lambda} \left\{ \frac{M^{(\lambda)}}{T_{\lambda}} \delta u^{(\lambda)} + \frac{M^{(\lambda)} p_{\lambda}}{T_{\lambda}} \delta v^{(\lambda)} + s^{(\lambda)} \delta M^{(\lambda)} + \sigma_1 \delta M^{(\lambda)} + \sigma_2 M^{(\lambda)} \delta v^{(\lambda)} + \right. \\ \left. + \sigma_2 v^{(\lambda)} \delta M^{(\lambda)} + \sigma_3 M^{(\lambda)} \delta u^{(\lambda)} + \sigma_3 u^{(\lambda)} \delta M^{(\lambda)} \right\} = 0,$$

или сгруппировав члены, имеем:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\lambda} \left\{ \frac{1}{T_{\lambda}} + \sigma_3 \right\} M^{(\lambda)} \delta u^{(\lambda)} + \sum_{\lambda} \left\{ \frac{p_{\lambda}}{T_{\lambda}} + \sigma_2 \right\} M^{(\lambda)} \delta v^{(\lambda)} + \\ + \sum_{\lambda} \left\{ s^{(\lambda)} + \sigma_1 + \sigma_2 v^{(\lambda)} + \sigma_3 u^{(\lambda)} \right\} \delta M^{(\lambda)} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Но это уравнение, как известно, распадается на следующие отдельные уравнения:

$$\left. \frac{M^{(\lambda)}}{T_{\lambda}} + \sigma_3 M^{(\lambda)} = 0, \right\} \quad (68)$$

$$\left. \frac{M^{(\lambda)} p_{\lambda}}{T_{\lambda}} + \sigma_2 M^{(\lambda)} = 0, \right\} \quad (\lambda = 1, 2, \dots, \beta). \quad (69)$$

$$\left. s^{(\lambda)} + \sigma_1 + \sigma_2 v^{(\lambda)} + \sigma_3 u^{(\lambda)} = 0. \right\} \quad (70)$$

Из уравнения (68) оказывается, что $T_1 = T_2 = \dots = T_{\beta} = T$, а из уравнения (69) таким же образом, что $p_1 = p_2 = \dots = p_{\beta} = p$, т. е. для того чтобы могло существовать равновесие, давление и температура должны иметь одинаковые значения во всей системе.

Далее, так как согласно уравнению (68) $\sigma_3 = -\frac{1}{T}$, а согласно уравнению (69) $\sigma_2 = -\frac{p}{T}$, то из уравнения (70) следует:

$$s^{(\lambda)} - \frac{u^{(\lambda)} + pv^{(\lambda)}}{T} = -\sigma_1;$$

или так как $s - \frac{u + pv}{T} = \varphi$, изотермически-изобарному потенциалу φ на единицу массы, существует равенство:

$$\varphi' = \varphi'' = \dots = \varphi^{(\beta)} = \varphi,$$

т. е. для каждой фазы химически однородной системы, находящейся в равновесии, имеет место равенство изотермически-изобарных потенциалов, отнесенных к единице массы каждой фазы.

Это именно те условия, какие мы уже раньше нашли в частных случаях. Но обратим здесь внимание еще на следующее: предыдущими соображениями не установлено, как велико может быть число β фаз химически однородной системы. Исследования следующего параграфа покажут, что должно быть $\beta \leq 3$, поскольку система, как здесь предполагается, химически однородна.

58. Правило фаз Джиббса.

Дж. У. Джиббс в своей знаменитой работе 1876—1878 г. «On the equilibrium of heterogeneous substances» («О равновесии неоднородных веществ») ¹ взял проблему равновесия в еще более общем виде. Впрочем, эта работа в течение десятилетий не оказывала никакого влияния на науку, потому что была опубликована в малодоступном месте; поэтому ее результаты отчасти были вновь независимо найдены другими исследователями, в особенности Планком.

Джиббс вводит при вполне произвольной системе тел следующие два понятия: *компоненты*, или *независимые составные части* и *фазы*. К последнему понятию, которое мы предварительно ввели уже раньше, приводит следующий путь.

Неоднородная система вообще разделяется на ряд областей, пространственно ограниченных, соприкасающихся своими поверхностями друг с другом; каждая из этих областей физически однородна. Это именно те самые области, к которым относятся соображения, изложенные в предыдущем параграфе. Согласно Джиббсу, эти области называют «фазами» системы. Мы знаем, как уже было отмечано, что это понятие есть прямое обобщение понятия агрегатного состояния. Последнее оказывается уже недостаточным даже в случае двух твердых видоизменений вещества, как, например, серы; здесь мы говорим о ромбической и моноклинической «фазах» ее. Построение из фаз может быть у сложных систем очень разнообразным; могут, например, существовать рядом несколько твердых фаз, несколько жидких, например, растворы; *но всегда существует только одна газообразная фаза*, хотя бы она была составлена из столь же многих химически однородных газов, так как газовая смесь есть физически однородная область вплоть до мельчайших частей ее.

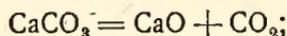
От понятия фазы следует отделить понятие о *независимых составных частях*, или *компонентах*.

Компонентом в широком смысле является, конечно, каждое вещество, находящееся в какой-либо фазе системы. Рассмотрим, например, систему, состоящую из воды (H_2O). Последняя может быть твердой, жидкой и газообразной, но встречается также диссоциированной на H_2 и O , особенно при высоких температурах. В этом случае как H , так и O также являются компонентами в самом широком смысле этого слова; но это не тот смысл, в каком здесь следует употреблять слово «компонент», так как количество O определяется вследствие стехиометрического закона, количеством H (и наоборот), и потому мы имеем здесь в смысле Джиббса только *одну* независимую составную часть, или *один* компонент, именно, или H или O . Напротив, если бы имелся в избытке или H или O , так что на каждый атом O больше не приходилось бы двух атомов H , следовало бы признать существование *двух* независимых компонентов.

Итак, под компонентами можно понимать вообще те химические элементы системы, которые необходимы и достаточны для определения остальных ее элементов.

¹ Gibbs, Scientific Papers, т. I, стр. 55 и след. Перепечат из Transactions of the Connecticut Academy, т. III, стр. 198—248; 1876 и стр. 343—524; 1878.

Для определения числа компонентов можно с успехом пользоваться следующим правилом: составим сумму всех химических элементов системы и вычтем из нее число уравнений реакций, происходящих в системе при смещении равновесия. Возьмем в виде примера разложение CaCO_3 , рассмотренное нами в § 53. В этом случае сумма химических элементов системы равна 3, тогда как имеется только одно уравнение реакции:



поэтому эта система имеет $3 - 1 = 2$ компонента в смысле Джиббса.

Безразлично, какие из имеющихся элементов считать независимыми составными частями, т. е. компонентами в смысле Джиббса, и какие считать зависящими от них, так как дело идет лишь о числе независимых составных частей.

Как фазы, так и компоненты мы представим себе нумерованными; пусть число первых равно β , число последних α . В общем случае любой компонент будет находиться во всех β фазах. Чтобы указать, что величина относится к определенному компоненту, мы снабдим ее *нижним* индексом, число которого соответствует номеру компонента; точно так же принадлежность к определенной фазе обозначим соответствующим *верхним* индексом; одновременная принадлежность к определенной фазе и к определенному компоненту будут обозначаться *верхним и нижним* индексами.

Если обозначим массы α компонентов через M_λ ($\lambda = 1, 2, \dots, \alpha$), то, как уже отмечено, каждая масса M_λ будет вообще находиться во всех β фазах, т. е. разделяться на β частей с массами $M_\lambda^{(\mu)}$ ($\mu = 1, 2, \dots, \beta$), каждая из которых, следовательно, принадлежит к λ -му компоненту и μ -й фазе. Таким образом имеем следующие уравнения:

	1-я фаза	2-я фаза	...	β -я фаза	
$M_1 =$	M_1'	$+ M_1''$	$+ \dots +$	$+ M_1^{(\beta)}$	(1-й компонент)
$M_2 =$	M_2'	$+ M_2''$	$+ \dots +$	$+ M_2^{(\beta)}$	(2-й компонент)
...
$M_\alpha =$	M_α'	$+ M_\alpha''$	$+ \dots +$	$+ M_\alpha^{(\beta)}$	(α -й компонент)

(71)

Находящиеся в каждом вертикальном ряду массы принадлежат все к одной и той же фазе, так как все они имеют тот же самый верхний индекс; поэтому эти фазы обозначены в верхней части таблицы. Обозначая общую массу μ -й фазы через $M^{(\mu)}$, имеем, согласно уравнению (71):

$$M^{(\mu)} = M_1^{(\mu)} + M_2^{(\mu)} + \dots + M_\alpha^{(\mu)}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, \beta), \quad (71a)$$

или, разделив на $M^{(\mu)}$:

$$1 = \frac{M_1^{(\mu)}}{M^{(\mu)}} + \frac{M_2^{(\mu)}}{M^{(\mu)}} + \dots + \frac{M_\alpha^{(\mu)}}{M^{(\mu)}}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, \beta).$$

Стоящие справа частные, составленные из массы отдельных компонентов в μ -й фазе, деленной на общую массу этой фазы, называют *концентрациями массы* данных компонентов в μ -й фазе. Обозначая их вообще буквой k с соответствующими верхними и нижними индексами, можно последнее уравнение переписать так:

$$I = k_1^{(\mu)} + k_2^{(\mu)} + \dots + k_\alpha^{(\mu)}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, \beta). \quad (71b)$$

Массы M_λ ($\lambda = 1, 2, \dots, \alpha$) компонентов мы представляем себе с самого начала твердо данными. Следовательно, изменение, происходящее при смещении равновесия, касается только *распределения* этих масс на отдельные фазы.

Рассмотрим нашу систему при данном давлении и данной температуре, которые, как было выяснено раньше, одинаковы во всей системе; пусть они не изменяются и при рассматриваемом возможном смещении равновесия. При таких изотермически-изобарных процессах предпочтительна та форма условия равновесия, которая опирается на изотермически-изобарный потенциал Φ . Потенциал Φ всей системы является суммой потенциалов *отдельных* фаз ее, так что можем написать:

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' + \dots + \Phi^{(\beta)} = \sum_{\mu}^{1, \beta} \Phi^{(\mu)}. \quad (72)$$

Величина $\Phi^{(\mu)}$, потенциал μ -й фазы, вполне определяется переменными T , p и α массами $M_\lambda^{(\mu)}$ содержащихся в ней компонентов. Относительно рода зависимости от последних можно дать следующее общее указание: при увеличении этих масс вдвое, втрое, \dots , в n раз, $\Phi^{(\mu)}$ также увеличивается вдвое, втрое, \dots , в n раз. При этом изменении всех масс в том же отношении изменяется только *внешнее* свойство системы, а именно — ее общая масса; «внутренняя» же структура фаз не изменяется, так как *отношения* масс остаются неизменными. Следовательно, $\Phi^{(\mu)}$ есть однородная функция первой степени этих масс $M_\lambda^{(\mu)}$ (которая не должна быть непременно линейной); это обстоятельство выражается, согласно теореме Эйлера об однородных функциях, следующим уравнением:

$$\Phi^{(\mu)} = \sum_{\lambda}^{1, \alpha} \frac{\partial \Phi^{(\mu)}}{\partial M_\lambda^{(\mu)}} M_\lambda^{(\mu)}. \quad (73)$$

Встречающиеся здесь величины

$$\frac{\partial \Phi^{(\mu)}}{\partial M_\lambda^{(\mu)}} = \varphi_\lambda^{(\mu)}. \quad (74)$$

можем подходящим образом назвать *удельными потенциалами* 1-го компонента в μ -й фазе; в таком случае, пользуясь введенным в уравнении (74) обозначением, выразим потенциал $\Phi^{(\mu)}$ следующим образом:

$$\Phi^{(\mu)} = \sum_{\lambda}^{1, \alpha} \varphi_\lambda^{(\mu)} M_\lambda^{(\mu)}. \quad (75)$$

Из уравнения (74) видим, что удельные потенциалы $\varphi_\lambda^{(\mu)}$ совершенно независимы от абсолютных значений $M_\lambda^{(\mu)}$, так как увеличение *всех* масс фазы в одинаковом отношении изменяет и числитель и знаменатель выражения $\frac{\partial \Phi^{(\mu)}}{\partial M_\lambda^{(\mu)}}$; следовательно, увеличивающий множитель просто исключается. По-

этому удельные потенциалы $\varphi_\lambda^{(\mu)}$ могут зависеть только от *отношений масс*, равно как от давления и температуры; короче говоря, от *внутреннего* свойства вещества; общие массы $M^{(\mu)}$ фаз определяют, в противоположность этому, *внешнее* свойство. Так как в каждой фазе встречается α масс, принадлежащих независимым составным частям, следовательно $(\alpha - 1)$ *отношений* масс их, то имеем в общем $(\alpha - 1)\beta$ *отношений масс*, определяющих *внутреннее* состояние. Поэтому эти отношения масс, вместе с температурой T и давлением p , называют *внутренними переменными* системы, которых, следовательно, имеется $(\alpha - 1)\beta + 2$. В виде *внешних переменных* к этому присоединяются β общих масс всех фаз, так что всего имеется $(\alpha\beta + 2)$ переменных. Вместо рассмотренных здесь отношений масс удобнее ввести *концентрации масс* $k_\lambda^{(\mu)}$. Их имеется $\alpha\beta$, но они связаны β отношениями (71b), и поэтому остается $(\alpha - 1)\beta$ *независимых* концентраций масс. Таким образом с прибавлением давления и температуры мы имеем опять $(\alpha - 1)\beta + 2$ *внутренних переменных*, как и раньше.

Вышеизложенное можем записать, согласно уравнениям (72) и (75), следующим образом:

$$\Phi = \sum_{\lambda} \sum_{\mu}^{1, \alpha, 1, \beta} M_\lambda^{(\mu)} \varphi_\lambda^{(\mu)} \{ k_1^{(\mu)}, k_2^{(\mu)}, \dots, k_\alpha^{(\mu)}, T, p \}. \quad (76)$$

Рассмотрим бесконечно малое изотермически-изобарное изменение, которое обозначим символом $d_{T,p}$. В таком случае имеем:

$$d_{T,p} \Phi^{(\mu)} = \sum \varphi_\lambda^{(\mu)} dM_\lambda^{(\mu)}; \quad (77)$$

в этом выражении отброшен исчезающий сам по себе второй член, который появляется при формальном дифференцировании функции $\varphi_\lambda^{(\mu)} M_\lambda^{(\mu)}$, а именно:

$$\sum M_\lambda^{(\mu)} d\varphi_\lambda^{(\mu)} = \sum M_\lambda^{(\mu)} d \left(\frac{\partial \Phi^{(\mu)}}{\partial M_\lambda^{(\mu)}} \right).$$

Действительно, изменяя в этом члене последовательность дифференцирования d и $\frac{\partial}{\partial M_\lambda^{(\mu)}}$, можно этот член написать так:

$$\sum M_\lambda^{(\mu)} d\varphi_\lambda^{(\mu)} = \sum \frac{\partial (d\Phi^{(\mu)})}{\partial M_\lambda^{(\mu)}} M_\lambda^{(\mu)}.$$

При этом следует обратить внимание, что величина $d\Phi^{(\mu)}$ есть однородная функция нулевой степени относительно масс $M_\lambda^{(\mu)}$ (сама $\Phi^{(\mu)}$ есть

однородная функция первой степени). Следовательно вторичное применение теоремы Эйлера дает для последнего выражения значение нуль.

Итак, справедливо равенство:

$$\sum M_{\lambda}^{(\mu)} d_{T, p} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} = 0. \quad (78)$$

Для возможного перемещения равновесия при постоянной температуре T и постоянном давлении p или, короче, при изотермически-изобарном возможном перемещении, которое обозначим через $\delta_{T, p}$, имеем, согласно уравнению (80) третьей главы, следующее условие равновесия:

$$\delta_{T, p} \Phi = 0, \quad (79)$$

из которого вытекают все дальнейшие следствия.

Принимая во внимание уравнение (78), получим из уравнений (76) и (79) следующее условие равновесия:

$$\sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} \delta M_{\lambda}^{(\mu)} = 0. \quad (80)$$

Однако перемещения $\delta M_{\lambda}^{(\mu)}$ не являются независимыми друг от друга, но связаны вытекающими из уравнения (71) условиями, которые выражают, что масса каждого компонента остается неизменной. Таким образом для изменений $\delta M_{\lambda}^{(\mu)}$ имеем следующие α дополнительных условий, вытекающих из уравнения (71):

$$\delta M_{\lambda}^{(1)} + \delta M_{\lambda}^{(2)} + \dots + \delta M_{\lambda}^{(\beta)} = \sum_{\mu}^{1, \beta} \delta M_{\lambda}^{(\mu)} = 0, \quad (\lambda = 1, 2, \dots, \alpha), \quad (81)$$

Мы поступаем опять точно так же, как в механике, умножаем каждое из этих дополнительных условий на множитель Лагранжа τ_{λ} и складываем полученные выражения с уравнением (80). Таким образом получается:

$$\sum_{\lambda} \sum_{\mu} \{\varphi_{\lambda}^{(\mu)} + \tau_{\lambda}\} \delta M_{\lambda}^{(\mu)} = 0,$$

и отсюда обычным способом получим следующую схему ($\alpha\beta$) уравнений:

$$\varphi_{\lambda}^{(\mu)} + \tau_{\lambda} = 0, \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda = 1, 2, \dots, \alpha \\ \mu = 1, 2, \dots, \beta \end{array} \right\}. \quad (82)$$

Из этих уравнений можно путем исключения неизвестных величин τ_{λ} получить новые уравнения, именно числом, равным $\alpha(\beta - 1)$, так как при $\lambda = 1$ получим, например:

$$\varphi_1^{(1)} + \tau_1 = \varphi_1^{(2)} + \tau_1 = \dots = \varphi_1^{(\beta)} + \tau_1 = 0,$$

давлениях, при максимальном числе своих фаз ($\alpha + 2$). Чтобы представить состояние этой системы, зависящей от

$$(\alpha - 1)\beta + 2 = (\alpha - 1)(\alpha + 2) + 2$$

координат, именно от $(\alpha - 1)(\alpha + 2)$ концентраций, равно как от T и p , можно воспользоваться $[(\alpha - 1)(\alpha + 2) + 2]$ -мерным пространством, координатами которого являются концентрации, а также T и p . Это пространство, в котором мы изображаем систему, назовем кратко *пространством состояния*. Тогда состояние системы в нем в рассматриваемом случае будет представлено одной или несколькими дискретными точками. Мы говорим в таком случае, что *система не имеет степеней свободы, или она инвариантна*.

Если число фаз на единицу меньше, следовательно, равно $\alpha + 1$, то число внутренних переменных превосходит число условий равновесия (83) на единицу; следовательно, можно, например, произвольно предписать температуру T , так как система с $(\alpha + 1)$ фазами может быть в равновесии при всякой температуре (или также при всяком давлении). Если допустим, что T непрерывно изменяется, то точка, представляющая систему в пространстве состояния, опишет кривую, на которой возможно характеризуемое здесь состояние равновесия. *Все концентрации, также как и давление, являются здесь функциями только температуры*. В этом случае мы называем систему *моновариантной*, так как она обладает *одной степенью свободы*.

Далее, если число фаз равно α , т. е. равно числу компонентов, то давление и температура остаются произвольными, т. е. *состояние равновесия между α фазами возможно также при любых предписанных давлении и температуре*. В этом случае совокупность точек, представляющих в пространстве состояния возможные состояния равновесия, покрывает часть двухмерной поверхности; система имеет две степени свободы, так как определяется посредством p и T ; следовательно, она *бивариантна*.

Если число степеней свободы еще больше, а число фаз еще меньше, то такие системы называют просто *многовариантными*, в таком случае они занимают в пространстве состояния трех- или более мерную область.

Можно заметить, что число фаз, увеличенное на число степеней свободы, равно $(\alpha + 2)$, т. е. числу компонентов, увеличенному на два. Вводя теперь несколько более наглядное обозначение и обозначая число фаз через P , число степеней свободы через F , число компонентов через K , мы, очевидно, можем переписать правило фаз (84) так:

$$P + F = K + 2. \quad (85)$$

В этой формулировке содержатся все разобранные в § 50 – 55 закономерности, как частные случаи.

Возьмем, например, случай воды. $K = 1$, так как имеем только одну независимую составную часть; следовательно, сумма фаз и степеней свободы всегда составляет 3. Следовательно, *возможны рядом друг с другом максимально три фазы*, именно, в том случае, если система не

обладает ни одной степенью свободы¹; это имеет место в тройной точке воды. Если, напротив, система имеет *одну* степень свободы, то на некоторых кривых возможны в равновесии друг с другом все комбинации по две фазы; именно на кривой плавления p_{12} твердое и жидкое агрегатное состояние, на кривой испарения p_{23} жидкое и газообразное, на кривой возгонки p_{13} твердое и газообразное. Если, наконец, система имеет *две* степени свободы, то может существовать только *одна* фаза (твердая, жидкая или газообразная), и каждое из этих состояний занимает некоторую часть поверхности в пространстве состояния (которое здесь вырождается в поверхность pT), следовательно, занимает некоторую часть поверхности pT .

Совершенно аналогично обстоит дело у серы, у которой мы имеем также *один* компонент ($K=1$). Здесь также сумма фаз и степеней свободы всегда равна трем; следовательно, опять-таки, могут существовать в равновесии между собой *максимально три фазы* в некоторых тройных точках, которых, в виду возможности четырех сочетаний по три фазы, здесь имеется *четыре*. Каждые две фазы могут встретиться шесть раз на известных линиях, подробно рассмотренных в § 54. Наконец, может четыре раза встретиться одна фаза, и эти последние состояния равновесия возможны на известных частях поверхности пространства состояния, которая здесь опять вырождается в поверхность pT . В § 54 при рассмотрении диаграммы серы был поставлен вопрос, не могут ли существовать рядом в равновесии четыре фазы; правило фаз, как видим, отвечает на это отрицательно.

Все рассмотренные до сих пор системы имели только один компонент, вследствие чего они называются кратко *однокомпонентные системы*. Примером *двукомпонентной системы* ($K=2$) является уже неоднократно упомянутый CaCO_3 . Не вдаваясь в подробности, отметим, что для двукомпонентной системы, если имеется *одна* степень свободы, как при разложении CaCO_3 на CaO и CO_2 , согласно правилу фаз могут находиться в равновесии между собою три фазы (CaCO_3 твердая, CaO твердая, CO_2 газообразная), причем состояние равновесия отвечает кривой разложения, описанной в § 55; *в случае однокомпонентной системы равновесие может иметь место только в отдельных изолированных тройных точках*.

Хорошо изучена двукомпонентная система, состоящая из CaCl_2 и H_2O ; у нее экспериментально наблюдались следующие фазы:

1. Газовая фаза, практически состоящая из водяного пара, так как CaCl_2 нелетуч.
2. Жидкая фаза, состоящая из водного раствора одной или нескольких солей, приведенных ниже (п. 4 — 9).
3. Твердая H_2O (лед).
4. Твердый CaCl_2 .
5. Твердый $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
6. Твердый $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
7. Твердый $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, α — модификация.

¹ Ср. заключительные замечания § 57.

8. Твердый $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, β — модификация.

9. Твердый $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пять последних фаз являются твердыми водными кристаллами, т. е. кристаллами, содержащими на молекулу CaCl_2 совершенно определенное связанное число молекул H_2O , так называемую кристаллизационную воду.

Из этих девяти фаз могут существовать в равновесии между собою максимально четыре, именно в том случае, если система *инвариантна*. В самом деле, наблюдались следующие *четверные точки*:

Сосуществующие фазы	Температура в градусах Цельсия	Давление
Лед; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; насыщенный раствор; пар	— 55,0	Очень малое
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ » » »	+ 29,8	6,80 мм Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$; » » »	+ 29,2	5,67 мм Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; » » »	38,4	7,88 мм Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; » » »	45,3	11,77 мм Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; » » »	175,5	842 ат
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; CaCl_2 » » »	260,0	несколько ат

Встречающееся выражение «насыщенный раствор» должно в каждом случае обозначать, что раствор насыщен обоими твердыми кристаллами, указанными на первом и на втором месте.

Каждые три из указанных здесь фаз находятся в равновесии по некоторым кривым; в таком случае система *моновариантна*.

Мы не входим ближе в эти подробности, напротив, отсылаем читателя к обстоятельной работе Бакуис-Розебоома (Bakhuis-Roozeboom)¹, посвященной исследованию и подтверждению правила фаз.

60. Зависимость равновесия от давления и температуры.

Вопрос о том, как термодинамическое равновесие зависит от давления и температуры — тот самый вопрос, который мы уже разбирали в частных случаях испарения, плавления, возгонки и т. д. — мы можем также решать, исходя из выражения (76) для термодинамического потенциала Φ ; тогда мы должны рассмотреть положение системы, бесконечно близкое к первоначальному положению равновесия, допуская переход T в $T + dT$, p в $p + dp$ и, наконец, $M_\lambda^{(\mu)}$ в $M_\lambda^{(\mu)} + dM_\lambda^{(\mu)}$. Вызванные этим изменения потенциала Φ обозначим через $d\Phi$, и очевидно, что принимая во внимание уравнение (76), имеем:

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)} + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} M_{\lambda}^{(\mu)} dT, \varphi_{\lambda}^{(\mu)}.$$

¹ Bakhuys-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre; Braunschweig, 1904.

В последнем члене мы ввели более точное обозначение $d_{T,p}$, чтобы особенно отметить, что эти дифференцирования должны происходить при постоянных T и p . Но согласно уравнению (78), этот последний член как раз равен нулю, поэтому мы имеем более простое уравнение:

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial\Phi}{\partial p} dp + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)}. \quad (86)$$

Следовательно, значение изотермически-изобарного потенциала в новом положении системы таково:

$$\bar{\Phi} = \Phi + d\Phi = \Phi + \frac{\partial\Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial\Phi}{\partial p} dp + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)}. \quad (87)$$

Производную по T следует понимать, конечно, при постоянных p и $M_{\lambda}^{(\mu)}$, а производную по p при постоянных значениях T и $M_{\lambda}^{(\mu)}$. Но, согласно уравнению (72) третьей главы, имеем вообще равенства:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{U + pV}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T};$$

следовательно, можем переписать уравнение (87) так:

$$\bar{\Phi} = \Phi + \frac{U + pV}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)}. \quad (88)$$

Так как это новое положение системы также должно представлять положение равновесия, то соответственно должно быть:

$$\delta_{T,p} \bar{\Phi} = 0, \quad (79)$$

где $\delta_{T,p}$ означает возможное смещение при постоянных T и p , именно так, как мы рассматривали в § 58. *Возможное перемещение $\delta_{T,p}$ должно только удовлетворять — подчеркнем это — дополнительным условиям (81), как это значит в самом определении возможного перемещения; в остальном же оно совершенно произвольно. Поэтому, например, когда Φ характеризует положение равновесия системы, $\Phi + \delta_{T,p} \Phi$ не должно быть непременно положением равновесия. Это отнюдь не противоречит тому, что $\delta_{T,p} \Phi = 0$ есть условие того, что Φ характеризует положение равновесия, так как равновесие определяется тем, что при всяком возможном перемещении должно быть $\delta_{T,p} \Phi = 0$. Потому не требуется, чтобы условия равновесия (83) вообще удовлетворялись при «варьированном» положении $\Phi + \delta_{T,p} \Phi$; это может иметь место лишь в особых случаях, когда только что рассмотренное возможное перемещение $\delta_{T,p}$ приводит опять к новому состоянию равновесия.*

С помощью уравнения (88) получаем как условие того, что $\bar{\Phi} \equiv \Phi + d\Phi$ также представляет положение равновесия, следующее уравнение:

$$\delta_{T,p}\bar{\Phi} = \delta_{T,p}\Phi + \frac{\delta U + p\delta V}{T^2} dT - \frac{\delta V}{T} dp + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \delta_{T,p}\varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)} + \left. \begin{aligned} &+ \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} \delta dM_{\lambda}^{(\mu)} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (89)$$

Здесь мы просто опустили члены с δdT и δdp , так как dT и dp следует считать тут постоянными. Далее, первый член $\delta_{T,p}\bar{\Phi}$ равен нулю, так как первоначальное положение Φ было положением равновесия. Последний член этого уравнения также можно упростить, так как согласно уравнению (83) имеем равенство:

$$\varphi_{\lambda}^{(1)} = \varphi_{\lambda}^{(2)} = \varphi_{\lambda}^{(3)} = \dots = \varphi_{\lambda}^{(\beta)} \equiv \varphi_{\lambda};$$

т. е. φ равны независимо от верхнего индекса μ , так что можем этот член переписать так:

$$\sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} \delta dM_{\lambda}^{(\mu)} = \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda} \sum_{\mu} \delta dM_{\lambda}^{(\mu)} = \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda} d \sum_{\mu} \delta M_{\lambda}^{(\mu)}.$$

Но согласно уравнению (81), при всяком значении λ сумма $\sum_{\mu} \delta M_{\lambda}^{(\mu)}$ равна нулю, так что последний член просто отпадает. При этом уравнение (89) получит вид:

$$\frac{\delta U + p\delta V}{T^2} dT - \frac{\delta V}{T} dp + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \delta_{T,p}\varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)} = 0. \quad (90)$$

Здесь мы приняли для $\varphi_{\lambda}^{(\mu)}$ пригодность условий равновесия (83), и это не противоречит тому, что мы сказали раньше о смысле операции $\delta_{T,p}$, потому что функции $\varphi_{\lambda}^{(\mu)}$ относятся к неизменному положению Φ , которое, согласно предположению, есть положение равновесия. Напротив, величины $\{\varphi_{\lambda}^{(\mu)} + \delta_{T,p}\varphi_{\lambda}^{(\mu)}\}$ вообще не удовлетворяли бы условию равновесия (83).

Но, согласно общему определению энтропии S , имеем:

$$\delta U + p\delta V = T\delta S;$$

следовательно, далее, умножая на T^2 , имеем, согласно уравнению (90)

$$T\delta S dT - T\delta V dp + T^2 \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \delta_{T,p}\varphi_{\lambda}^{(\mu)} \cdot dM_{\lambda}^{(\mu)} = 0. \quad (91)$$

Но здесь $T \delta S = \delta'Q$ есть количество теплоты, введенное (обратно) во время процесса δ , т. е. во время предположенного возможного перемещения равновесия. Следовательно, можем написать:

$$\delta'Q dT - T \delta V dp = -T^2 \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \delta_{T,p} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} \cdot dM_{\lambda}^{(\mu)}. \quad (92)$$

Это уравнение дает желаемый результат; из него узнаем, как влияет на равновесие изменение температуры T , давления p и, наконец, изменение масс $M_{\lambda}^{(\mu)}$. Из структуры формулы ясно также сразу, что влияние температуры исчезает, когда исчезает $\delta'Q$, теплота превращения при предположенном возможном перемещении; точно также не существует влияния давления, когда $\delta V = 0$, т. е. когда весь возможный процесс происходит без изменения объема. Наконец, наступает независимость от масс $M_{\lambda}^{(\mu)}$, когда исчезают величины $\delta \varphi_{\lambda}^{(\mu)}$.

Представляя себе уравнение (92) деленным на dT :

$$\delta'Q - T \delta V \frac{dp}{dT} = -T^2 \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \delta_{T,p} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} \frac{dM_{\lambda}^{(\mu)}}{dT}, \quad (92a)$$

получим формулу, которая, — по крайней мере, левая ее сторона — сильно напоминает уравнение (21) Клаузиуса-Клапейрона. Действительно, мы увидим, что уравнение (92) или (92a) представляет дальнейшее обобщение последнего и включает его как частный случай.

Впрочем, уравнение (91) в этой форме представляет средство для вычисления энтропии S при вышеупомянутом возможном процессе, что должно потом произойти в частном случае.

Применим уравнение (92) к случаю $\beta = \alpha + 1$, когда число фаз больше числа компонентов на единицу. Этот случай часто называют случаем *полного неоднородного равновесия*. Сюда относятся ранее разобранные нами процессы испарения, плавления, возгонки, аллотропического превращения серы, термической диссоциации углекислого кальция. В этом случае, согласно правилу фаз, давление p и все концентрации $k_{\lambda}^{(\mu)}$ зависят только от температуры T ; и возможное смещение $\delta_{T,p}$, при котором температура остается неизменной, ведет опять к новому состоянию равновесия; в общем же случае это не имеет места, как мы подробно изложили выше. В таком случае уравнение (92) значительно упрощается; в нем оказываются $\delta_{T,p} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} = 0$, так как концентрации $k_{\lambda}^{(\mu)}$, только от которых зависит $\varphi_{\lambda}^{(\mu)}$, не изменяются, вследствие постоянства T . Следовательно, правая сторона уравнения (92) выпадает, и мы получаем:

$$\delta'Q = T \delta V \frac{dp}{dT}. \quad (93)$$

Это уравнение в случае $\alpha = 1$, т. е. в случае одного компонента, соответствует уравнению Клаузиуса-Клапейрона, так как в этом случае $\beta = 2$, следовательно, дело идет о случае химически однородного вещества

в двух фазах (например испарение и т. д.). Таким образом в нашем обозначении в систему входят две массы M_1' и M_1'' , из которых первая относится к жидкой фазе, а вторая к газообразной. Общая сумма их постоянна; следовательно, имеем такое дополнительное условие:

$$\delta M_1' = -\delta M_1''.$$

Можем положить:

$$\begin{aligned} \delta'Q &= l_{12} \delta M_1'', \\ \delta V &= (v'' - v') \delta M_1'', \end{aligned}$$

где l_{12} означает теплоту испарения и вообще теплоту превращения при процессе δ , а v'' и v' удельные объемы после и до превращения. При этом уравнение (93) переходит вполне в уравнение Клаузиуса-Клапейрона, написанное для единицы массы:

$$l_{12} = T(v'' - v') \frac{dp}{dT}.$$

Совершенно так же обстоит дело с диссоциацией CaCO_3 , что нет необходимости излагать здесь. Таким способом можно полностью исследовать всякое специальное состояние равновесия.

Подтвердим здесь только еще, что изменение энтропии, вычисленное из уравнения (91), имеет точно такое же значение, какое мы нашли для этого случая раньше в § 56. Можем, как раньше, полагать при $\alpha=1$, $\beta=2$:

$$\begin{aligned} \delta S &= (s'' - s') \delta M_1'', \\ \delta V &= (v'' - v') \delta M_1'', \end{aligned}$$

следовательно, согласно уравнению (91) имеем:

$$s'' - s' = (v'' - v') \frac{dp}{dT},$$

а правая сторона, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона, равна $\frac{l_{12}}{T}$, так что для изменения удельной энтропии получим:

$$s'' - s' = \frac{l_{12}}{T},$$

что, несмотря на несколько измененный способ обозначения, в точности согласуется с уравнением (53).

61. Давление пара, повышение точки кипения, понижение точки замерзания раствора.

Проследим еще, по крайней мере, в одном определенном направлении случай $\alpha=2$, $\beta=2$, в виду большого значения его для физики и химии. Именно, рассмотрим раствор соли в жидком растворителе и исследуем

равновесие между раствором и его насыщенным паром; здесь мы имеем дело с двумя фазами ($\beta = 2$): жидкой, именно раствором, и фазой пара. Так как при рассматриваемом процессе не изменяется химический состав ни растворенного вещества, ни растворителя, то мы, очевидно, можем смотреть на каждое из них, как на компонент в смысле Джиббса, независимо от их химического состава, как угодно сложного. Следовательно, $\alpha = 2$.

Рассматривая этот случай в общем виде, мы должны исследовать четыре массы M_1', M_1'', M_2', M_2'' , так как каждый компонент вообще встречается во всякой фазе. Однако, в очень многих случаях растворенная в жидкости соль *не встречается в парообразной фазе*; строго говоря, теоретически это невозможно, но практически это имеет место с чрезвычайным приближением в очень многих случаях. В таком случае растворенную соль называют *нелетучей*. Если обозначим парообразную фазу двумя верхними черточками, жидкую фазу одной верхней чертой, растворитель (первый компонент) индексом 1, соль (второй компонент) индексом 2, то согласно только что сделанному предположению $M_1'' = 0$ и остается таковой все время, какие бы изменения ни происходили. Так как, далее, внешними условиями является постоянство масс обоих компонентов, то отсюда следует:

$$\left. \begin{aligned} M_1' + M_1'' &= M_1, \\ M_2' &= M_2, \end{aligned} \right\} \quad (94)$$

где M_1 и M_2 неизменные, данные условиями опыта и, разумеется, положительные постоянные. Отсюда для каждого изменения (δ или d) следует равенство:

$$\left. \begin{aligned} \delta M_1' &= -\delta M_1'' & \text{и} & \quad dM_1' = -dM_1'', \\ \delta M_2' &= \delta M_2'' = 0 & \text{и} & \quad dM_2' = dM_2'' = 0. \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

Соответственно двум компонентам в двух фазах необходимо вообще различать также четыре удельных потенциала $\varphi_\lambda^{(\mu)}$:

$$\varphi_1', \varphi_1'', \varphi_2', \varphi_2'',$$

так что уравнение равновесия (92), написанное в общем виде, будет таким:

$$\delta'Q dT - T \delta V dp = -T^2 \left\{ \delta\varphi_1' dM_1' + \delta\varphi_1'' dM_1'' + \right. \\ \left. + \delta\varphi_2' dM_2' + \delta\varphi_2'' dM_2'' \right\}. \quad (96)$$

В выбранном нами частном случае, когда растворена нелетучая соль, т. е. соблюдаются условия (95), это уравнение переходит в следующее:

$$\delta'Q dT - T \delta V dp = -T^2 \left\{ -\delta\varphi_1' + \delta\varphi_1'' \right\} dM_1''; \quad (97)$$

здесь знак δ , как и раньше, означает бесконечно малое изменение при постоянном φ и p , следовательно, точнее было бы написать $\delta_{T,p}$. Таким

образом при операции $\delta_{T,p}$ изменяются только концентрации $k_\lambda^{(a)}$, т. е. массы $M_\lambda^{(a)}$. Поэтому можно написать далее в общем виде:

$$\begin{aligned}\delta\varphi_1' &= \frac{\partial\varphi_1'}{\partial M_1'} \delta M_1' + \frac{\partial\varphi_1'}{\partial M_2'} \delta M_2', \\ \delta\varphi_1'' &= \frac{\partial\varphi_1''}{\partial M_1''} \delta M_1'' + \frac{\partial\varphi_1''}{\partial M_2''} \delta M_2'',\end{aligned}$$

что опять-таки, вследствие условий (35), приводится к следующему виду

$$\left. \begin{aligned}\delta\varphi_1' &= \frac{\partial\varphi_1'}{\partial M_1'} \delta M_1' = -\frac{\partial\varphi_1'}{\partial M_1''} \delta M_1'', \\ \delta\varphi_1'' &= \frac{\partial\varphi_1''}{\partial M_1''} \delta M_1''.\end{aligned} \right\} \quad (98)$$

В таком случае условие равновесия (97) будет:

$$\delta'Q dT - T \delta V dp = -T^2 \left\{ \frac{\partial\varphi_1'}{\partial M_1'} + \frac{\partial\varphi_1''}{\partial M_1''} \right\} \delta M_1'' dM_1''. \quad (99)$$

Это уравнение также можно еще значительно упростить. Общий потенциал Φ'' парообразной фазы определяется, согласно равенству (73), из масс M_1'' и M_2'' и из удельных потенциалов φ_1'' и φ_2'' следующим образом

$$\Phi'' = M_1'' \varphi_1'' + M_2'' \varphi_2'';$$

принимая во внимание уравнение (94), можем написать это уравнение так:

$$\Phi'' = M_1'' \varphi_1''. \quad (100)$$

Далее, согласно определению, выраженному уравнением (74), имеем:

$$\frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''} = \varphi_1''. \quad (101)$$

Составляя частную производную уравнения (100) по M_1'' , получим:

$$\frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''} = \varphi_1'' + M_1'' \frac{\partial\varphi_1''}{\partial M_1''},$$

а если принять во внимание уравнение (101), имеем:

$$0 = \frac{\partial\varphi_1''}{\partial M_1''}. \quad (102)$$

При этом условии равновесия (99) принимает, наконец, такую форму:

$$\delta'Q dT - T \delta V dp = -T^2 \frac{\partial\varphi_1'}{\partial M_1'} \delta M_1'' dM_1''. \quad (103)$$

В этом уравнении находящаяся справа величина $\left(\frac{d\varphi_{1'}}{dM_1'}\right)$ зависит только от *внутреннего свойства жидкой фазы*, т. е. от давления p , температуры T и концентраций k_1' и k_2' , из которых, однако, *независима лишь одна*. Так как в дальнейшем мы опять встретимся с этой величиной, и так как она тесно связана с важным понятием из теории растворов, с *осмотическим давлением*, то мы введем для нее особый знак. Напишем:

$$\frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'} = - \frac{M_2'}{M_1'^2} \psi. \quad (104)$$

Эта форма выбрана, конечно, ради удобства, как сейчас станет ясно. Таким образом имеем, наконец, такое уравнение:

$$\delta'Q dT - T \delta V dp = T^2 \frac{M_2'}{M_1'^2} \psi \delta M_1'' dM_1''. \quad (105)$$

Здесь выражение $\frac{M_2'}{M_1'^2} dM_1''$ имеет простое физическое значение. Именно у растворов частное $\frac{M_2'}{M_1'}$, т. е. отношение:

$$\frac{\text{масса растворенного вещества}}{\text{масса растворителя}}$$

обычно называют концентрацией раствора. Это обозначение особенно принято в физической химии; однако оно не совпадает с нашим прежним определением. Определенная таким образом концентрация, для которой мы будем пользоваться буквой k без всякого индекса и черточки, находится в простом соотношении с величинами концентрации k_1' и k_2' , которыми мы пользовались до сих пор. Принимая новое обозначение концентрации для растворов, имеем:

$$k = \frac{M_2'}{M_1'}. \quad (106)$$

и, следовательно:

$$dk = \frac{M_1' dM_2' - M_2' dM_1'}{M_1'^2},$$

а так как $dM_2' = 0$, то получим более простое уравнение:

$$dk = - \frac{M_2'}{M_1'^2} dM_1' = + \frac{M_2'}{M_1'^2} M_1''. \quad (107)$$

При этом условии равновесия (105) будет таким:

$$\delta Q dT - T \delta V dp = + T^2 \psi dk \delta M_1''. \quad (108)$$

Здесь $\delta'Q$ есть введенное извне количество теплоты при переходе массы $\delta M_1''$ из первой фазы во вторую; следовательно, величина

$$I_k = \frac{\delta'Q}{\delta M_1''}$$

есть теплота, какую необходимо ввести для испарения 1 г растворителя, или так называемая *теплота испарения раствора*; индекс k должен указывать на раствор с концентрацией k .

Подобным образом

$$v_k = \frac{\delta V}{\delta M_1''}$$

есть изменение объема, происходящее при испарении 1 г растворителя (конечно, при постоянных T и p). Вводя эти выражения в уравнение (108) и разделив на T^2 , получим в заключение следующее соотношение:

$$\frac{l_k}{T^2} dT - \frac{v_k}{T} dp - \phi dk = 0. \quad (109)$$

Следовательно, если происходит какое-либо изменение равновесия, вследствие которого T переходит в $T + dT$, p в $p + dp$, k в $k + dk$, то дифференциалы температуры, давления и концентрации связаны между собою вышеприведенным соотношением совершенно таким же образом, как dT , dp и dv связаны между собою уравнением состояния однородного вещества. Поэтому можно прямо назвать уравнение (109) дифференциальной формой уравнения состояния раствора, соприкасающегося со своим насыщенным паром.

Теперь в уравнение (109) входят уже величины, все легко доступные измерению, на чем и основано значение этого уравнения. Исключение представляет величина ϕ , физическое значение и доступность для измерения которой мы выясним в следующем параграфе.

Составим значение dp , даваемое уравнением (109):

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k dT + \left(\frac{\partial p}{\partial k}\right)_T dk = \frac{l_k}{T v_k} dT - \frac{T\phi}{v_k} dk. \quad (110)$$

Вследствие независимости дифференциалов dT и dk , это уравнение тотчас распадается на два следующих уравнения:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k = \frac{l_k}{T v_k}, \quad (111)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial k}\right)_T = -\frac{T\phi}{v_k}, \quad (112)$$

которые разберем по очереди.

Первое уравнение (111) по форме соответствует уравнению (21) Клаузиуса-Клапейрона. Оно непосредственно переходит в последнее, когда $k = 0$, что соответствует предельному случаю чистого растворителя. Но в то время, как при испарении чистого растворителя ($k = 0$) давление p есть функция только температуры, у раствора ($k \neq 0$) давление (которое, конечно, одно и то же в обеих фазах) зависит также еще от концентрации k , как это видно, например, из уравнения (110). Поэтому у частной производной $\left(\frac{dp}{dT}\right)_k$ прибавлен индекс k , после чего она только и получает определенное значение. В применимости уравне-

ния Клаузиуса-Клапейрона к испарению раствора можно убедиться также следующим непосредственным соображением: если концентрация поддерживается постоянной, то система (раствор — пар) *моновариантна*, следовательно, должна вести себя при испарении (или в общей форме, при изменении агрегатного состояния) совершенно так же, как, например, система (вода — пар). Величину v_k можно с достаточной точностью полагать равной удельному объему пара, так как удельный объем раствора исчезающе мал по сравнению с ним. Допуская, кроме того, что для пара справедлив закон идеального газа ($v_k = \frac{RT}{mp}$), получим из уравнения (111) следующее соотношение:

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k}{p} = \frac{l_k m}{RT^2},$$

или

$$l_k = \frac{RT^2}{m} \left(\frac{\partial \lg p}{\partial T}\right)_k. \quad (113)$$

Это уравнение принципиально позволяет определить зависимость давления пара раствора от температуры посредством измерения величины l_k , теплоты испарения раствора, отнесенной к 1 г. Следует только при изменении обратить внимание на то, чтобы концентрация k при испарении не изменялась; это, конечно, осуществимо лишь приближенно, именно, если взято такое большое количество раствора, что испарение 1 г растворителя практически не имеет значения.

Если у чистого растворителя обозначим соответствующие величины (l, p) индексом 0, то уравнение Клаузиуса-Клапейрона, справедливое для него, примет такой вид:

$$l_0 = \frac{RT^2}{m} \left(\frac{\partial \lg p_0}{\partial T}\right)_k. \quad (114)$$

Индекс k здесь, конечно, излишен, так как ясно, что $k = 0$; мы ввели его для симметрии. Вычитая одно уравнение из другого, получим соотношение:

$$l_k - l_0 = \frac{RT^2}{m} \left(\frac{\partial}{\partial T} \lg \frac{p}{p_0}\right)_k. \quad (115)$$

Эта разность вообще никоим образом не равна нулю, но имеет определенное физическое значение, которое впервые разъяснил в своем знаменитом труде Кирхгоф. С этой целью он провел следующее рассуждение. Если испарить 1 г растворителя при постоянной концентрации, т. е. из очень большого количества раствора, то для этого следует ввести количество теплоты l_k и работу — $p v_k$; последняя служит для приведения объема жидкости к соответствующему объему газа. Наоборот, конденсируя 1 г пара путем изотермического сжатия при температуре T и при постоянном давлении пара раствора p , имеем сумму введенных извне теплоты и работы, т. е. приращение удельной внутренней энергии u , равное:

$$u_2 - u_1 = -l_k + p v_k = -l_k + \frac{RT}{m}.$$

Но этот же самый конечный результат можно получить также следующим образом. Конденсируем сначала 1 г пара при постоянном давлении пара чистого растворителя p_0 , что требует доставки извне $-l_0 + p_0 v_0 = -l_0 + \frac{RT}{m}$ эквивалентов работы; затем этот полученный 1 г жидкого растворителя нужно прибавить к раствору, количество которого следует считать очень большим, так как концентрация должна оставаться постоянной. При этом вообще приходится ввести еще некоторое количество теплоты, так называемой по Кирхгофу «теплоты разведения». Так как здесь достигается то же самое конечное состояние из того же самого начального состояния, как в случае, рассмотренном раньше, то имеем такое же самое изменение энергии, выражаемое здесь так:

$$u_2 - u_1 = -l_0 + \frac{RT}{m} + \lambda;$$

следовательно, сравнение дает:

$$l_k - l_0 = -\lambda. \quad (116)$$

Этим разъясняется физическое значение упомянутой разности, и уравнение (115) переходит в уравнение Кирхгофа:

$$-\lambda = \frac{RT^2}{m} \left(\frac{\partial}{\partial T} \lg \frac{p}{p_0} \right)_k. \quad (117)$$

Экспериментально теплоту разведения измеряют, прибавляя 1 г растворителя к очень большому количеству раствора; происходящий при этом тепловой эффект, взятый с обратным знаком, дает λ . Заметим попутно, что в химии величина λ , как всякий тепловой эффект, употребляется с знаком, противоположным тому, какой здесь; это надо иметь в виду при формулировке дальнейших положений.

На опыте подтвердился общий вывод из уравнения (117), что $\frac{p}{p_0}$ возрастает с повышением температуры, если λ отрицательна и, напротив, убывает, если λ положительна. Однако точной количественной проверки формулы еще нет, так как измерения очень трудны.

Ясно, что при все увеличивающемся разведении некоторого начального раствора, т. е. при все более уменьшающейся концентрации k , теплота разведения λ , наконец, должна приблизиться к нулю, так как этим путем мы приближаемся, в конце концов, к предельному случаю чистого растворителя. Другими словами, у очень разведенных растворов теплота разведения $\lambda = 0$. Для этого предельного случая, согласно уравнению (117), справедливо равенство:

$$\frac{p}{p_0} = \text{const},$$

или также:

$$\frac{p - p_0}{p} = \text{const}. \quad (118)$$

Выражение $\frac{p - p_0}{p}$ называют *относительным изменением упругости пара*; таким образом можно последнее уравнение выразить так: у очень

разведенных растворов относительное изменение упругости пара одинаково при всех температурах. Этот закон, действительно, найден экспериментально Бабо (Babo), причем раньше, чем была дана теория. Бабо экспериментировал с очень разбавленными растворами, но считал свой вывод правильным также и при концентрированных растворах, что находится в противоречии с уравнением (117). Только термодинамическая теория установила характер правила Бабо как «предельного закона».

Перейдем к рассмотрению уравнения (112); это уравнение также очень важно. Констатированное уже раньше различие давлений p и p_0 , т. е. зависимость давления пара раствора от концентрации, получает здесь количественную формулировку. Именно, легко можно показать, что $p < p_0$, т. е. что мы всегда имеем дело с понижением давления. Так как p_0 , давление насыщенного пара над чистым растворителем, уже есть максимальное давление его, то p , действительно, должно быть меньше p_0 , так как в противном случае тотчас произошла бы конденсация, т. е. не могло бы существовать равновесия. Отсюда согласно уравнению (112) следует, что величина ϕ всегда положительна; это важно для дальнейшего.

Уравнение (112) позволяет получить для очень разбавленных растворов приближенный интеграл следующим образом. Точно имеем:

$$p - p_0 = - \int_0^k \frac{T\phi}{v_k} dk,$$

или, полагая, как мы пока допустили, $v_k = \frac{RT}{mp}$:

$$p - p_0 = - \frac{m}{R} \int_0^k p \phi dk.$$

Вследствие малой величины интервала интеграции (т. е. потому, что величина k очень мала) можем считать p и ϕ независимыми от k и вынести их за знак интеграла, причем получим:

$$\frac{p - p_0}{p} = - \frac{m}{R} \phi k, \quad (119)$$

т. е. при очень разбавленных растворах относительное понижение упругости пара пропорционально концентрации. Этот предельный закон также найден экспериментально Вюльнером (Wüllner).

Оба уравнения (111) и (112) соответствуют предельным случаям постоянной температуры и постоянной концентрации. Рассмотрим еще частный случай применения уравнения (109) при $dp = 0$, т. е. при постоянном давлении. В таком случае получим из уравнения (109) уравнение для $\left(\frac{\partial T}{\partial k}\right)_p$, т. е. для изменения точки кипения с изменением концентрации раствора. Именно, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial k}\right)_p = \frac{T^2 \phi}{i_k}. \quad (120)$$

Так как $\psi > 0$, то это уравнение означает, что при одинаковом давлении точка кипения раствора выше точки кипения чистого растворителя. При очень малых концентрациях мы можем подобно тому, как раньше, выполнить приближенное интегрирование (обозначим точку кипения растворителя через T_0):

$$T - T_0 = \int_0^k \frac{T^2 \psi}{l_k} dk \approx \frac{T_0^2 \psi}{l_k} k, \quad (121)$$

т. е. при очень разбавленных растворах повышение точки кипения пропорционально концентрации.

До сих пор мы принимали, что раствор находится в равновесии с паробразной фазой чистого растворителя, но те же формулы, очевидно, вполне применимы и к тому случаю, когда раствор находится в равновесии с твердой фазой чистого растворителя. Только с жидкой фазой чистого растворителя состояние равновесия невозможно по крайней мере непосредственно, так как давление в обеих фазах различно; этот случай мы рассмотрим подробно в следующем параграфе. Но во всяком случае можем сказать, что уравнения (111), (112) и (120) и следствия из них справедливы также для случая замерзания чистого растворителя. При этом T означает температуру замерзания (или плавления); l_k по абсолютной величине есть теплота плавления раствора при постоянной концентрации и т. д. Нас особенно интересует здесь очень важное в экспериментальном отношении уравнение (120) или (121), дающее нам выражение зависимости точки замерзания от концентрации. Именно, следует иметь в виду, что при замерзании 1 г растворителя теплота ($-l_k$) есть теплота плавления, так как в таком случае положительная теплота выделяется наружу (обратно тому, как при испарении). Так как теперь $l_k < 0$, то из уравнения (120) вытекает:

Точка замерзания раствора лежит ниже точки замерзания растворителя и, в частности, из уравнения (121) следует: понижение точки замерзания очень разбавленных растворов пропорционально концентрации.

Последний закон найден экспериментально Раулем (Raoult). Все выведенные здесь закономерности будут в следующей главе углублены и дополнены с несколько измененной точки зрения.

Здесь укажем лишь еще на то, что посредством уравнений (92) или (92а) можно, конечно, вполне решить также общий случай $\alpha = 2$, $\beta = 2$, в котором оба компонента действительно встречаются в обеих фазах (так называемые бинарные смеси). Отошлем читателя к термодинамике Планка.

62. Осмотическое давление растворов.

В предыдущем параграфе уже указано, что раствор может быть в равновесии как с своим насыщенным паром, так и с твердой фазой растворителя, потому что в обоих случаях может установиться равновесие давления и температуры. Напротив, это невозможно между жидкими

фазами раствора, с одной стороны, и растворителя — с другой. В этом случае немедленно происходит смешение; равновесие невозможно.

Однако равновесие может быть достигнуто — это мысль в а н т - Г о ф ф а (van't Hoff), если *разделить* обе фазы *полупроницаемой стенкой*, которая *проходима только для растворителя, но не для растворенного вещества*.

Исследуем этот случай, избрав тот же самый путь, которым пользовались в § 58 и 60. Обозначим потенциал раствора через Φ' , а потенциал растворителя через Φ'' ; в таком случае имеем:

$$\left. \begin{aligned} \Phi' &= M_1' \varphi_1' + M_2' \varphi_2', \\ \Phi'' &= M_1'' \varphi_1'', \end{aligned} \right\} \quad (122)$$

а весь потенциал Φ равен:

$$\Phi = \Phi' + \Phi''. \quad (123)$$

Далее, массы M_1' , M_1'' , M_2' , как и раньше, связаны соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} M_1' + M_1'' &= M_1, \\ M_2' &= M_2, \end{aligned} \right\} \quad (124)$$

где M_1 и M_2 заданные положительные постоянные.

Для равновесия опять справедливо:

$$\delta_{T,p} \Phi = \delta_{T,p} \Phi' + \delta_{T,p} \Phi'' = 0.$$

Это уравнение в подробной форме принимает следующий вид:

$$(M_1' \delta \varphi_1' + M_2' \delta \varphi_2' + M_1'' \delta \varphi_1'') + \varphi_1' \delta M_1' + \varphi_2' \delta M_2' + \varphi_1'' \delta M_1'' = 0.$$

Соответственно уравнению (78), сумма первых трех членов исчезает, и остается, как раньше, уравнение:

$$\varphi_1' \delta M_1' + \varphi_2' \delta M_2' + \varphi_1'' \delta M_1'' = 0. \quad (125)$$

Внешние дополнительные условия (124), если произвести вариацию, переходят в следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \delta M_1' + \delta M_1'' &= 0, \\ \delta M_2' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (126)$$

Умножая их на два множителя Лагранжа σ_1 и σ_2 и складывая с уравнением (125), получим:

$$(\varphi_1' + \sigma_1) \delta M_1' + (\varphi_2' + \sigma_2) \delta M_2' + (\varphi_1'' + \sigma_1) \delta M_1'' = 0.$$

а это уравнение, как известно, дает:

$$\begin{aligned}\varphi_1' + \sigma_1 &= 0, \\ \varphi_1'' + \sigma_1 &= 0, \\ \varphi_2' + \sigma_2 &= 0;\end{aligned}$$

$$\text{т. е. } \left. \begin{aligned} \varphi_1' &= \varphi_1'' \\ \varphi_2' &= \varphi_2'' \end{aligned} \right\} \text{неопределенной постоянной} \quad (127)$$

Следовательно, удельный потенциал первого компонента имеет то же самое значение, как раньше, в обеих фазах. Потенциал φ_2' растворенного вещества остается неопределенным вследствие сделанного нами частного предположения, что растворенное вещество встречается только в одной фазе; эта неопределенность, очевидно, означает, что равновесие возможно при любой концентрации.

Для дальнейшего исследования влияния давления и температуры на равновесие, поступим точно так же, как в § 60; исходя из положения равновесия, при котором потенциал имеет значение Φ , перейдем к соседнему положению $\Phi + d\Phi$ и спросим, при каком условии это последнее является также положением равновесия. Для потенциала $\bar{\Phi}$ соседнего положения находим:

$$\bar{\Phi} \equiv \Phi + d\Phi = \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)},$$

или, в случае данных двух фаз, которым мы должны приписать различные давления (p' и p'') при одинаковой температуре:

$$\bar{\Phi} = \Phi + \frac{\partial \Phi'}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi''}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi'}{\partial p'} dp' + \frac{\partial \Phi''}{\partial p''} dp'' + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)},$$

или, привлекая общее термодинамическое соотношение (72) третьей главы:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\Phi} = \Phi + \frac{U' + p'V'}{T^2} dT + \frac{U'' + p''V''}{T^2} dT - \frac{V'}{T} dp' - \frac{V''}{T} dp'' + \\ + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)}. \end{aligned} \right\} \quad (128)$$

Здесь U' и U'' означают внутренние энергии обеих фаз, V' и V'' их объемы. При этом, если характеризуемое потенциалом $\bar{\Phi} = \Phi + d\Phi$ положение есть положение равновесия, должно быть $\delta_{T,p} \bar{\Phi} = 0$; но так как также $\delta_{T,p} \Phi = 0$, ибо первоначальное положение было также положением равновесия, получим условие:

$$\left. \begin{aligned} \delta_{T,p} \bar{\Phi} = \frac{\delta U' + p' \delta V'}{T^2} dT + \frac{\delta U'' + p'' \delta V''}{T^2} dT - \frac{\delta V'}{T} dp' - \frac{\delta V''}{T} dp'' + \\ + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \delta_{T,p} \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

Здесь, согласно первому началу термодинамики, числители обоих первых членов означают количество теплоты $\delta'Q$, которое должно быть введено извне во время процесса δ ; следовательно, далее имеем:

$$\delta'Q dT - T \delta V' dp' - T \delta V'' dp'' = -T^2 \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \delta \varphi_{\lambda}^{(\mu)} dM_{\lambda}^{(\mu)}. \quad (130)$$

Вследствие особых упрощений данной задачи, правая сторона равна $(-T^2 \frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'} \delta M_1' dM_1')$, как в предыдущем параграфе; следовательно, уравнение (130) будет:

$$\frac{\delta'Q}{\delta M_1'} dT - T \frac{\delta V'}{\delta M_1'} dp' - T \frac{\delta V''}{\delta M_1''} dp'' = -T^2 \frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'} dM_1''. \quad (131)$$

Полагаем:

$$\frac{\delta'Q}{\delta M_1'} = l, \quad \frac{\delta V'}{\delta M_1'} = v_k', \quad \frac{\delta V''}{\delta M_1''} = v_k''.$$

При этом l есть так называемая *теплота выхода*, которая должна быть сообщена извне для перехода 1 г растворителя из раствора через полупроницаемую стенку; v_k' есть сопровождающее этот процесс изменение объема раствора, v_k'' соответственное изменение объема растворителя; v_k' отрицательно, v_k'' положительно.

Вводя, наконец, еще концентрацию k и величину ϕ , согласно уравнению (104), получим окончательно:

$$l dT - T v_k' dp' - T v_k'' dp'' = T^2 \phi dk,$$

или

$$\frac{l}{T^2} dT - \frac{v_k'}{T^2} dp' - \frac{v_k''}{T} dp'' - \phi dk = 0. \quad (132)$$

Это уравнение есть прямое обобщение уравнения (110) предыдущего параграфа; своего рода дифференциальное уравнение состояния, связывающего между собою дифференциалы dT , dp' , dp'' и dk .

На практике дело обстоит по большей части так, что p'' , или, как мы писали раньше и будем писать теперь опять, p_0 есть давление чистого растворителя, заданное и постоянное. Следовательно, в таком случае $dp'' = dp_0 = 0$, и из уравнения (132) вытекают два уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p'}{\partial k}\right)_T &= -\frac{\phi T}{v_k'}, \\ \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_k &= \frac{l}{T v_k'}. \end{aligned} \right\} \quad (133)$$

Так как, согласно предыдущему, $v_k' < 0$ и $\phi > 0$, то из первой формулы следует, что p' , т. е. *давление равновесия в растворе увеличивается с повышением концентрации k* . Обозначим через P разность

давлений между раствором и растворителем, которая должна существовать в случае равновесия между обеими фазами:

$$p' - p'' \equiv p' - p_0 \equiv P,$$

и назовем ее *осмотическим давлением* раствора; тогда можем написать, так как $p_0 = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial k}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial k}\right)_T;$$

следовательно, из первого уравнения (133) вытекает:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial k}\right)_T = -\frac{\phi \Gamma}{v_k}, \quad (134)$$

т. е. *осмотическое давление возрастает с концентрацией, т. е. чем более концентрирован раствор, тем значительнее разность давлений между обеими фазами в состоянии равновесия.* Далее, так как при $k=0$ также $P=0$, то P всегда положительно, т. е. в состоянии равновесия, давление в растворе всегда превышает давление в растворителе. Следовательно, если поместим раствор и растворитель при одинаковом давлении по обеим сторонам полупроницаемой перегородки, то растворитель должен проникать через перегородку к раствору до тех пор, пока давление в растворе не станет выше на определенную величину, которая увеличивается с концентрацией и, конечно, зависит от природы раствора.

Это, действительно, можно наблюдать экспериментально, для чего может служить, например, следующее приспособление.

На рис. 32 АААА означает сосуд, наполненный чистым растворителем при атмосферном давлении. В сосуд погружена воронка, завязанная так называемой животной перепонкой, которая согласно опыту почти полупроницаема; над перепонкой находится раствор, также при атмосферном давлении. В таком случае равновесия не существует, но растворитель проходит сквозь перегородку в раствор; вследствие этого раствор поднимается вверх по трубке, которою оканчивается воронка, причем возникает избыточное давление; этот процесс продолжается до тех пор, пока избыточное давление не станет равным осмотическому давлению раствора.

Подобным образом П ф е ф ф е р (Pfeffer) произвел в 1877 г. первые количественные измерения осмотического давления, опираясь на которые вант-Гофф вывел позднее закон осмотического давления, часть которого мы уже рассмотрели. Подробнее мы будем говорить о нем в следующей главе.

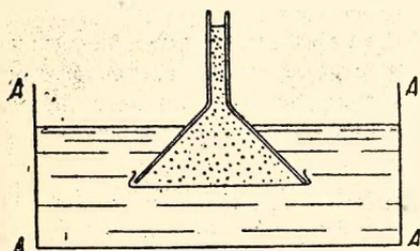


Рис. 32.

Для малых концентраций k получим приближенным интегрированием из уравнения (134) следующее значение P :

$$P = -\frac{\phi T k}{v_k'}$$

в котором, кроме того, можно приближенно положить $-v_k'$ равным удельному объему v_k раствора:

$$P = \frac{\phi T k}{v_k}, \quad (135)$$

т. е. осмотическое давление сильно разбавленных растворов пропорционально концентрации.

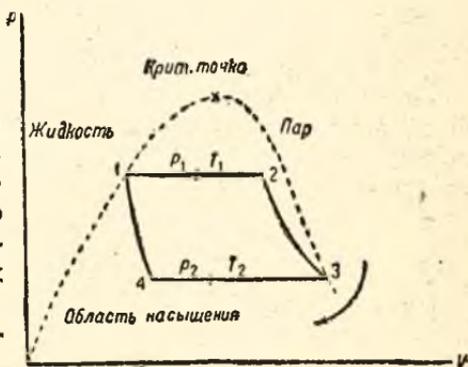
В этом уравнении, в котором, как и в уравнениях предыдущего параграфа, появляется величина ϕ , требуется еще лишь пояснительное указание, каким образом ϕ зависит от химической природы раствора. Тогда будет возможность вполне определить понижение точки замерзания, повышение точки кипения, понижение упругости пара и осмотическое давление. Эту задачу мы затронем в следующей главе.

Упомянем здесь еще следующее. Гельмгольц¹ дал другой, более наглядный вывод осмотического давления и связанных с ним явлений. Читателю настоятельно указываем на это изложение. Мы придерживались изложения Планка, которое отличается большей цельностью точки зрения, хотя в данном случае при этом пострадала наглядность.

63. Круговые процессы с физически неоднородным веществом.

Закончим эту главу несколькими приложениями, представляющими интерес с технической точки зрения. Прежде всего, проведем круговой процесс Карно с физически неоднородным веществом, например, смесью воды и водяного пара (рис. 33). Тем самым мы уже ближе подойдем к реальным условиям в паровой машине, чем рассматривая идеальные газы, как было до сих пор. Конечно, мы не найдем здесь ничего нового по существу, а лишь получим подтверждение уже доказанных общих положений.

Итак, допустим, что имеем 1 г жидкости с абсолютной температурой T_1 , давлением p_1 и удельным объемом v_1 ; состояние представлено на рис. 33



Фиг. 33.

точкой 1; на рисунке даем диаграмму $p v$ изменения состояния.

Сообщим изотермически и обратимо количество теплоты q_{11} ; в таком случае часть жидкости испарится и образуется пар того же давления

¹ Helmholtz, Vorl. über die Theorie der Wärme, herausgeg. von F. Richarz стр. 309 и след.

и той же температуры. Пусть этот процесс идет до точки 2, где еще имеется $(1 - \xi_1)$ граммов жидкости и, следовательно, образовано ξ_1 г пара. Удельный объем этой смеси пусть будет v_2 . Так как пар при этом все время остается насыщенным и, следовательно, давление его зависит только от температуры, то *изотермы* здесь совпадают с *изобарами*, как всегда в области насыщения; соответственно этому, изотерма 1—2 проходит на диаграмме состояния горизонтально.

Расширим *адиабатически* смесь жидкости и пара, причем температура понизится с T_1 до T_2 ; расширение проведем до тех пор, пока не испарится вся жидкость, т. е. пока не станет $\xi = 1$. Пусть тогда будет удельный объем пара v_3 , давление пара p_2 ; на диаграмме процесс представится кривой 2—3, конечное состояние (p_2, T_2, v_3) точкой 3.

Следующий процесс опять изотермический, причем мы изотермически сжимаем пар; при этом происходит частичное ожиджение, снова образуется $(1 - \xi_2)$ граммов жидкости и остается еще ξ_2 г пара, причем из резервуара воспринимается (отрицательная) теплота. Проведем этот изотермический процесс до получения удельного объема смеси v_4 ; этот объем, иначе говоря значение ξ_2 , выбираем так, чтобы от полученной точки 4 (p_2, T_2, v_4) путем адиабатического сжатия опять достичь начального состояния.

Вычислим теперь коэффициент полезного действия η этого процесса Карно.

Количество теплоты q_1 , сообщенное на пути от 1 к 2, очевидно равно:

$$q_1 = l\xi_1, \quad (136)$$

где l означает теплоту испарения; так как всего образуется ξ_1 граммов пара, то получается вышеуказанное значение. Соответственно получим для количества теплоты q_2 , воспринимаемой при температуре T_2 :

$$q_2 = -l(1 - \xi_2); \quad (137)$$

так как на пути от 3 к 4 всего конденсируется $(1 - \xi_2)$ граммов пара.

Далее нам надо составить адиабатическое условие, т. е. уравнение кривых состояний 2—3 и 1—4. Значение удельной энтропии s для неоднородной системы дано уравнением (51) — при небольшом изменении обозначения — в виде:

$$s(T_1, \xi) = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT + \frac{l}{T} \xi + s_0.$$

Применяя эту формулу, в которой c_p , удельную теплоту жидкости несомненно можно считать постоянной, к четырем состояниям 1, 2, 3, 4 имеем:

$$\begin{aligned} \text{для состояния 1} \dots s(T_1, 0) &= c_p \lg \frac{T_1}{T_0} + s_0, \\ \text{» состояния 2} \dots s(T_1, \xi_1) &= c_p \lg \frac{T_1}{T_0} + \frac{l}{T_1} \xi_1 + s_0, \\ \text{» состояния 3} \dots s(T_2, 1) &= c_p \lg \frac{T_2}{T_0} + \frac{l}{T_2} + s_0, \\ \text{» состояния 4} \dots s(T_2, \xi_2) &= c_p \lg \frac{T_2}{T_0} + \frac{l}{T_2} \xi_2 + s_0. \end{aligned} \quad (138)$$

Так как состояния 1 и 4, как и 2 и 3 лежат на тех же самых адиабатах и, следовательно, обладают тем же самым значением энтропии, то должны быть справедливы уравнения:

$$\left. \begin{aligned} c_p \lg T_1 &= c_p \lg T_2 + \frac{l}{T_2} \xi_2, \\ c_p \lg T_1 + \frac{l}{T_1} \xi_1 &= c_p \lg T_2 + \frac{l}{T_2}, \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

или:

$$\left. \begin{aligned} c_p \lg \left(\frac{T_1}{T_2} \right) &= \frac{l}{T_2} \xi_2, \\ c_p \lg \left(\frac{T_1}{T_2} \right) &= \frac{T_1}{T_2} - \frac{l}{T_1} \xi_1. \end{aligned} \right\} \quad (140)$$

Отсюда получается следующее соотношение между ξ_1 , ξ_2 и температурами T_1 и T_2 :

$$\xi_2 = 1 - \frac{T_2}{T_1} \xi_1. \quad (141)$$

Этого уравнения достаточно для вычисления коэффициента полезного действия $\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1}$, так как при соединении уравнений (136), (137) и (141) получается:

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{\xi_1 + \xi_2 - 1}{\xi_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (142)$$

Следовательно, η в самом деле равна известному коэффициенту полезного действия кругового процесса Карно, в полном соответствии с нашими общими выводами.

Проведем теперь другой круговой процесс, отличающийся от процесса Карно, со смесью жидкости и пара; его диаграмма изображена на рис. 34.

Исходим опять из точки 1, представляющей состояние 1 г жидкости при давлении p_1 и температуре T_1 ; этому 1 г жидкости сообщим изотермически-изобарно и обратимо количество теплоты q_1 . Это вызовет частичное испарение; в состоянии 2 пусть образуется ξ граммов пара; удельный объем имеющейся в таком случае смеси пусть будет v_2 ; температура и давление неизменны. Затем следует опять адиабатическое расширение до испарения всей жидкости; температура и давление падают до T_2 и p_2 ; удельный объем пара пусть будет v_3 . До сих пор все идет совершенно так, как в предыдущем процессе, но теперь мы *полностью* конденсируем пар под давлением p_2 путем изотермического сжатия и одновременного сообщения (отрицательного) количества теплоты q_2 ; это дает нам точку 4, которая, таким образом, представляет состояние 1 г жидкости при температуре T_2 и давлении p_2 .

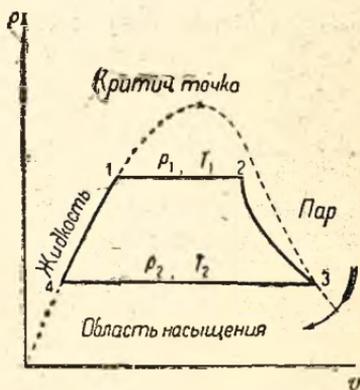


Рис. 34.

Если теперь мы сообщим системе обратимым путем соответствующее положительное количество теплоты q_3 , поддерживая при этом все время давление, равное давлению насыщения, чтобы жидкость не могла испаряться, мы вернемся снова к точке 1.

На рис. 33 и 34 нанесена пунктиром еще так называемая *пограничная кривая*, с которой мы познакомились в § 26 и которая нанесена также на рис. 17; она состоит из двух ветвей, соединяющихся вверху в критической точке; левая ветвь соответствует жидкости, правая — существующему одновременно с жидкостью насыщенному пару. Пограничная кривая изображена здесь, чтобы несколько более точно характеризовать наши процессы относительно их положения на диаграмме. Рассмотрим сначала процесс Карно, изображенный на рис. 33. В нем точка 1 (жидкость без пара под давлением насыщения p_1 , соответствующим температурой T_1), очевидно, лежит на ветви пограничной кривой, принадлежащей жидкому состоянию; далее, точка 2 (насыщенный пар без жидкости, при температуре T_2 и давлении насыщения p_2) лежит на ветви пограничной кривой, относящейся к пару. Остальные точки диаграммы соответствуют одновременному существованию жидкости и пара и, следовательно, лежат внутри области, окруженной пограничной кривой, в так называемой области насыщения.

Иначе обстоит дело при процессе, изображенном на рис. 34. Частичный процесс 4—1 лежит целиком на жидкостной ветви пограничной кривой, точка 3, соответствующая полному испарению и насыщенному пару, лежит на другой части пограничной кривой, все остальные части лежат опять в области насыщения.

При этом втором круговом процессе мы также можем вычислить по тем же принципам коэффициент полезного действия η . Для трех количеств теплоты имеем следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= +l\xi, \\ q_2 &= -l, \\ q_3 &= c_p(T_1 - T_2). \end{aligned} \right\} \quad (143)$$

Согласно первому началу термодинамики произведенная работа имеет следующую абсолютную величину:

$$|a| = q_1 + q_2 + q_3 = l(\xi - 1) + c_p(T_1 - T_2). \quad (144)$$

С другой стороны, положительное сообщенное количество теплоты есть

$$q_1 + q_3 = l\xi + c_p(T_1 - T_2), \quad (145)$$

так что для коэффициента полезного действия η получается следующее значение:

$$\eta = \frac{l\xi - l + c_p(T_1 - T_2)}{l\xi + c_p(T_1 - T_2)}. \quad (146)$$

Здесь нам надо еще только определить ξ ; для этого мы опять должны выразить, что точки 2 и 3 лежат на той же самой адиабате, т. е. обла-

дают одинаковым значением энтропии. Применяя дважды уравнение (51), получим, как раньше, следующее уравнение:

$$c_p \lg T_1 + \frac{l}{T_1} \xi = c_p \lg T_2 + \frac{l}{T_2},$$

откуда для ξ получается такое значение:

$$\xi = l \frac{T_1}{T_2} - c_p T_1 \lg \left(\frac{T_1}{T_2} \right). \quad (147)$$

Подставляя его в уравнение (146), получим для коэффициента полезного действия:

$$\eta = 1 - \frac{l}{l \frac{T_1}{T_2} - c_p T_1 \lg \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + c_p (T_1 - T_2)}.$$

Это уравнение можем переписать так:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{l \frac{T_1}{T_2}}{l \frac{T_1}{T_2} - c_p T_1 \lg \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + c_p (T_1 - T_2)}. \quad (148)$$

Но величина $1 - \frac{T_2}{T_1}$ есть коэффициент полезного действия процесса Карно, и мы видим, что различие зависит от множителя

$$\frac{l \frac{T_1}{T_2}}{l \frac{T_1}{T_2} - c_p T_1 \lg \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + c_p (T_1 - T_2)}.$$

Согласно общим положениям термодинамики, коэффициент полезного действия процесса, уклоняющегося от процесса Карно, должен быть всегда меньше $\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$; в данном случае это означает, что указанный множитель должен быть больше единицы. Это дает следующее условие:

$$\lg \frac{T_1}{T_2} > 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

что, действительно, всегда удовлетворяется при $T_1 > T_2$; последнее же условие было нами предположено.

Важно уяснить себе, что оба вышеуказанных процесса ни в коем случае невозможны для смеси воды и водяного пара. Действительно, часть 2—3 каждого из этих процессов состоит из адиабатического расширения, которое должно перевести смесь жидкости и пара полностью в насыщенный пар. Но согласно изложенному нами в § 59, так называемая «удельная теплоемкость насыщенного пара» является для водяного пара при данных температурах отрицательной, т. е. при адиабатическом расширении, происходит не испарение, а, напротив, конденсация.

Следовательно, в обоих процессах, применяя водяной пар, мы никогда не могли бы, исходя из точки 2 диаграммы (рис. 33 и 34) достичь путем адиабатического расширения точки 3, лежащей на ветви пограничной кривой, принадлежащей пару.

Поэтому рассмотрим теперь еще круговой процесс, действительно выполнимый с водяным паром при нормальных температурах (рис. 35).

Пунктирная линия на рисунке означает опять пограничную кривую; точка 1 представляет состояние 1 г воды при температуре T_1 и давлении насыщения p_1 . Введем в систему изотермически обратимым путем такое положительное количество теплоты q_1 , что вся вода испарится, причем будем поддерживать постоянное давление p_1 ; точка 2, представляющая, следовательно, 1 г водяного пара при том же давлении и той же

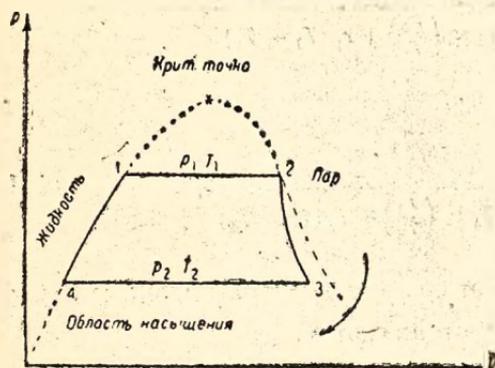


Рис. 35.

температуре и удельном объеме v_2 , лежит на ветви пограничной кривой, относящейся к пару. При адиабатическом расширении часть пара конденсируется, так что в точке 3 остается количество пара ξ ; следовательно количество воды равно $(1-\xi)$ граммов. Таким образом точка 3, находящаяся *внутри* области, окруженной пограничной кривой, представляет состояние смеси воды и водяного пара при температуре T_2 и давлении p_2 . Изотермически изобарным сжатием при введении отрицательного ко-

личества теплоты q_2 достигаем *полного* ожидания, так что приходим в точку 4 (1 г жидкой воды при температуре T_2 и давлении p_2) на жидкостной ветви пограничной кривой. Вводя, далее, положительное количество теплоты q_3 , все время при соответствующем давлении насыщения, повышаем температуру до значения T_1 , причем одновременно достигается также снова давление p_1 . Таким образом мы пришли опять к исходной точке 1 нашего кругового процесса.

Определим коэффициент полезного действия также у этого процесса. Введенные количества теплоты имеют, очевидно, следующие значения:

$$q_1 = l; \quad q_2 = -l\xi; \quad q_3 = c_p (T_1 - T_2). \quad (149)$$

Таким образом находим абсолютную величину сообщенной работы a :

$$|a| = q_1 + q_2 + q_3 = l(1 - \xi) + c_p (T_1 - T_2) \quad (150)$$

и следовательно, для коэффициента полезного действия имеем:

$$\eta = \frac{|a|}{q_1 + q_3} = \frac{l + c_p(T_1 - T_2) - l\xi}{l + c_p(T_1 - T_2)} = 1 - \frac{l\xi}{l + c_p(T_1 - T_2)}. \quad (151)$$

Так как точки 2 и 3 лежат на тех же самых адиабатах, то должно быть справедливо:

$$c_p \lg T_1 + \frac{l}{T_1} = c_p \lg T_2 + \frac{l\xi}{T_2},$$

или

$$c_p \lg \frac{T_1}{T_2} = \frac{l\xi}{T_2} - \frac{l}{T_1},$$

откуда для $l\xi$ получается следующее значение:

$$l\xi = c_p T_2 \lg \frac{T_1}{T_2} + \frac{lT_2}{T_1}. \quad (152)$$

Итак, коэффициент полезного действия равен:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{l + c_p T_1 \lg \frac{T_1}{T_2}}{l + c_p (T_1 - T_2)}.$$

Но сразу ясно, что

$$T_1 \lg \frac{T_1}{T_2} > (T_1 - T_2),$$

если, как в данном случае, $T_1 > T_2$. И это опять показывает, что коэффициент полезного действия меньше коэффициента полезного действия процесса Карно.

Мы видим, как удобно пользоваться для вычисления общими формулами и как в приведенных здесь отдельных случаях подтверждаются общие выводы термодинамики.

64. Численный подсчет энтропии, энергии и теплового эффекта для смеси вода—водяной пар.

В предыдущем мы неоднократно пользовались уравнением (51) для вычисления энтропии неоднородного вещества по отношению к нормальному состоянию. Для практики особенно важна, конечно, энтропия системы вода—водяной пар, так как эта система используется в паровых машинах и паровых турбинах. Поэтому для этой системы вычислены уже готовые числовые таблицы энтропии, в основу которых, как нормальное состояние, положены температура 0°C ($T_0 = 273^\circ$) и жидкое состояние ($\xi = 0$). Следовательно, в уравнении (51) значение энтропии s_0 при $T_0 = 273^\circ$ и $\xi = 0$ надо полагать равным нулю. В таком случае для вычисления энтропии системы воды—водяного пара получаем следующую формулу (в которой c_p будем считать постоянной и примем приближенно равной 1):

$$s(T, \xi) = c_p \lg \frac{T}{273} + \frac{l\xi}{T}. \quad (153)$$

Если принять на мгновение $\xi = 0$, так что будет:

$$s(T, 0) \equiv s'' = c_p \lg \frac{T}{273}, \quad (154)$$

(два верхних штриха означают опять жидкое состояние соответственно прежним нашим обозначениям), то это значение энтропии будет относиться к случаю, когда пара не существует и когда, следовательно, точка состояния системы на диаграмме $p\nu$ находится на жидкостной ветви пограничной кривой.

С другой стороны, принимая $\xi = 1$, мы вовсе не имеем жидкости; в таком случае точка состояния движется по ветви пара пограничной кривой. Значение энтропии для этого предельного случая получим из уравнения (153) по следующей формуле (три верхних штриха означают опять состояние пара):

$$s(T, 1) \equiv s''' = c_p \lg \frac{T}{273} + \frac{l}{T}, \quad (155)$$

откуда из сравнения с уравнением (154) получается еще следующее соотношение:

$$s''' = s'' + \frac{l}{T}, \quad (156)$$

которое также ясно непосредственно. Вычислены таблицы, в которых указаны для любого значения T как значения s'' , так и значения s''' . Кроме того, приводятся еще давление пара и теплота испарения при любой температуре. В виде примера даем часть таблицы, вычисленной для воды ¹.

T	p в мм Hg	$\frac{\text{кал}}{l \text{ в } \text{г}}$	$s'' = c_p \lg \frac{T}{273}$ в $\frac{\text{кал}}{\text{г-град}}$	$\frac{l}{T} = s''' - s''$	$s''' = s'' + \frac{l}{T}$ в $\frac{\text{кал}}{\text{г-град}}$
273	4,6	594,8	0	2,1780	2,1780
313	55,3	574,0	0,1369	1,8333	1,9702
323	92,5	568,5	0,1687	1,7595	1,9277
333	149,4	562,9	0,1986	1,6899	1,8885
343	233,7	557,1	0,2282	1,6237	1,8519
353	355,1	551,1	0,2569	1,5607	1,8176
363	525,8	545,0	0,2850	1,5010	1,7860
373	760	538,7	0,3123	1,4430	1,7561
383	1074,6	532,1	0,3390	1,3889	1,7279
393	1489,2	525,3	0,3650	1,3363	1,7013
403	2026,3	518,2	0,3906	1,2855	1,6761
413	2710,7	510,9	0,4156	1,2367	1,6523
423	3571	503,8	0,4401	1,1907	1,6308
433	4636	496,6	0,4642	1,1466	1,6108
443	5942	489,4	0,4878	1,1045	1,5923
453	7521	482,2	0,5111	1,0642	1,5753

Из этих значений энтропии для воды (s'') и водяного пара (s''') можно найти энтропию для любой смеси вода — водяной пар, потому что

¹ Заимствовано (главным образом) из H. Machе, Einführung i. d. Theorie d. Wärme, Berlin 1921.

согласно уравнениям (153) — (156) существует следующее соотношение:

$$s(T, \xi) = s'' + (s''' - s'') \xi, \quad (157)$$

где ξ , как и раньше, означает содержание пара в долях грамма.

На рис. 36 значения s'' и значения s''' нанесены как функции температуры, причем значения s как абсциссы, а температуры в градусах Цельсия как ординаты. Сначала рассмотрим две жирные кривые рис. 36, из которых левая находится в области жидкой воды (или на жидкостной ветви пограничной кривой), а правая в области водяного пара (ветвь пара на пограничной кривой). Обе кривые в критической точке переходят одна в другую, как и должно быть.

Но из этой диаграммы Ts можно извлечь еще больше. Горизонтальное расстояние между обеими этими кривыми дает значение $(s''' - s'') = \frac{l}{T}$; следовательно, если разделить горизонтальное расстояние в каждом месте в отношении $\xi : (1 - \xi)$ и провести через точки этих делений кривые, то горизонтальное расстояние между левой кривой s'' и каждой из этих промежуточных кривых представляет значение $(s''' - s'') \xi$. Таким образом абсцисса дает для каждой промежуточной кривой значение $s'' + (s''' - s'') \xi$, следовательно, согласно уравнению (157), как раз значение $s(T, \xi)$, т. е. значение энтропии для смеси вода—водяной пар, в которой часть ξ существует в виде пара. На рис. 36 выбраны промежуточные точки:

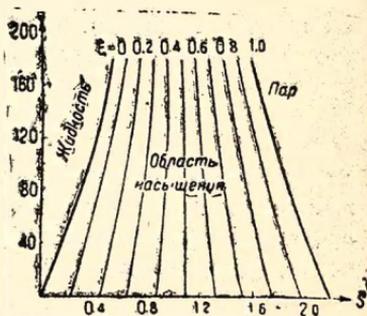


Рис. 36. s — удельная энтропия
в $\frac{\text{кал}}{\text{г. град}}$

$$\xi = 0,1; 0,2; \dots; 0,9;$$

через эти точки проведены тонкие кривые, из которых можно тотчас получить энтропию для указанных значений ξ ; промежуточные значения легко интерполировать.

Совершенно аналогичные вычисления можно произвести также и для внутренней удельной энергии u , пользуясь уравнением (54) или уравнением (56b), что мы предпочитаем и что выражает то же самое. Подобно тому, как мы могли допустить некоторые упрощения при вычислении энтропии (например, считали c_p константой), мы можем и здесь внести упрощения в уравнение (54).

Если мы здесь также будем считать c_p постоянной, то для смеси жидкость — пар с содержанием пара ξ и при температуре T будет:

$$u(T, \xi) = c_p(T - T_0) - \int_{T_0}^T p \frac{dv''}{dT} dT + \lambda \xi + u_0, \quad (158)$$

где λ означает «внутреннюю» теплоту испарения. В этом уравнении мы относим u_0 к $T_0 = 273^\circ$ и $\xi = 0$, чтобы вычислить прирост энергии, на-

чаяя с этой точки; следовательно, полагаем $u_0 = 0$. Во втором члене справа $\frac{dv''}{dT}$ есть приращение удельного объема воды на градус; следовательно, $\frac{dv''}{dT}$ связана с коэффициентом расширения α следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{v_0''} \frac{dv''}{dT}, \quad \frac{dv''}{dT} = \alpha v_0'',$$

где v_0'' есть удельный объем жидкой воды при 0°C . Из численных значений легко убедиться, что член $\int_{T_0}^T \frac{dv''}{dT} dT$ всегда чрезвычайно мал по сравнению с первым $c_p (T - T_0)$; поэтому позволим себе вычеркнуть этот второй член правой стороны уравнения (158). В таком случае получим:

$$u(T, \xi) = c_p (T - T_0) + \lambda \xi. \quad (159)$$

Это уравнение положим в основу нашего обсуждения. При этом мы можем поступить точно так же, как при вычислении энтропии, указав предельные значения u'' (при $\xi = 0$) и u''' (при $\xi = 1$); согласно уравнению (159) имеем:

$$u'' \equiv u(T, 0) = c_p (T - T_0), \quad (160)$$

$$u''' \equiv u(T, 1) = c_p (T - T_0) + \lambda, \quad (161)$$

откуда тотчас получается следующее соотношение между u''' и u'' :

$$u''' = u'' + \lambda. \quad (162)$$

Значение $u'' = c_p (T - T_0)$ для воды определяется сразу, если положено $c_p = 1$; в таком случае оно численно совпадает с числом градусов Цельсия. В действительности c_p несколько изменяется с температурой, так что получаются не совсем такие значения, которые, однако, легко определить по измерениям удельной теплоемкости воды. Полную теплоту испарения

$$l = \lambda + p (v''' - v'')$$

мы уже указали в предыдущей таблице этого же параграфа для температур от 273° абс. до 453° абс., равно как и давление насыщения p . Значения удельного объема v''' для насыщенного водяного пара можно взять из исследований Гольборна (Holborn), Геннинга (Henning) и Шееля (Scheel)¹, так что член $p (v''' - v'')$ также легко найти численно; впрочем, при этом объемом v'' можно без заметной ошибки пренебречь вследствие его незначительности сравнительно с v''' . В заключение получается следующая таблица, понятная без пояснений.

¹ Holborn und Henning, Ann. d. Phys., 26; 1908; Henning, ibidem, 27; 1906; 29; 1909. Далее, Holborn, Scheel und Henning, Wärmetabellen, Braunschweig, 1919.

T	p в мм Hg	v'' в $\frac{см^3}{г}$	$p(v'''-v'')$ в $\frac{кал}{г}$	$\lambda =$ $l-p(v'''-v'')$ в $\frac{кал}{г}$	u'' в $\frac{кал}{г}$	u''' в $\frac{кал}{г}$
273	4,6	205000	30,4	564,4	0	564,4
313	55,3	19540	34,4	539,6	39,9	579,5
323	92,5	12050	35,4	533,1	49,9	583,0
333	149,4	7686	36,4	526,4	59,9	586,3
343	237,7	5050	37,5	519,6	69,9	582,5
353	355,1	3410	38,6	512,5	79,9	599,4
363	525,8	2361	39,6	505,4	89,9	595,3
373	760	1671	40,7	498,0	100	598,0
383	1074,6	1209	41,5	490,6	110,1	600,7
393	1498,2	890,7	42,2	483,1	120,2	603,3
403	2026,3	667,3	43,0	475,2	130,5	605,7
413	2710,7	507,7	43,7	467,2	140,7	607,9
423	3571	392,1	44,5	459,3	150,9	610,2
433	4636	306,8	45,1	451,5	161,2	612,7
443	5942	243,3	45,7	443,7	171,6	615,3
453	7521	195,1	46,2	436,0	182,0	618,0

Из таблицы видно, что (предпоследний столбец) $u'' = c_p (T - T_0)$ действительно, почти точно (в пределах 1%) совпадает с численным значением $(T - T_0)$. В последнем столбце содержатся значения энергии для насыщенного пара. Из обоих крайних значений u'' и u''' получаем энергию $u(T, \xi)$ для смеси с ξ г пара по составленной по уравнениям (159) — (162) формуле:

$$u(T, \xi) = u'' + (u''' - u'') \xi, \quad (163)$$

которая вполне аналогична уравнению (157) для энтропии $s(T, \xi)$.

Здесь также можно представить значения u'' и u''' на диаграмме (рис. 37), на которой опять температуры в градусах Цельсия нанесены как ординаты, а значения u как абсциссы. Точно так же, как на рис. 36, кроме двух жирно начерченных кривых, представляющих u'' и u''' , нанесены кривые $u(T, \xi)$, соответствующие значениям $\xi = 0,1; 0,2; \dots; 0,9$. Здесь также все кривые должны сходиться в критической точке.

Хотя в дальнейшем мы не будем пользоваться этой диаграммой, все же мы приводим ее для полноты, чтобы показать, каким образом можно в данном случае определить по общим формулам энергию для каждой смеси жидкость — пар.

Напротив, приведем теперь другое представление, также основанное

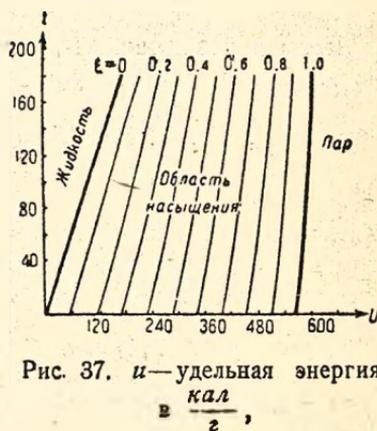


Рис. 37. u — удельная энергия в $\frac{кал}{г}$

на уравнении (54), которое еще раз напишем в применении к процессу испарения, опустив несущественный член $\int p \frac{dv''}{dT} dT$:

$$u(T, \xi) = c_p (T - T_0) + \{l - p(v''' - v'')\} \xi.$$

В этом уравнении мы не будем заменять выражение в волнистых скобках внутренней теплотой испарения λ , но оставим его в первоначальном виде. В таком случае получим в прежнем обозначении:

$$u'' = u(T, 0) = c_p (T - T_0), \quad (164)$$

$$u''' = u(T, 1) = c_p (T - T_0) + l - pv''' + pv'', \quad (165)$$

и, вычитая эти уравнения одно из другого:

$$u''' - u'' = l - pv''' + pv'',$$

или, и это существенное отличие от предыдущего способа рассмотрения

$$(u''' + pv''') - (u'' + pv'') = l. \quad (166)$$

Выражения в скобках в левой стороне означают не что иное, как *тепловую функцию* Джиббса или *теплосодержание* i для газообразного и жидкого состояния. Следовательно, можем написать уравнение (166) так:

$$i''' - i'' = l. \quad (167)$$

Вводя в уравнения (164) и (165) вместо u также функцию Джиббса i , можно переписать эти уравнения в таком виде:

$$i(T, 0) = i'' = c_p (T - T_0) + pv'', \quad (168)$$

$$i(T, 1) = i''' = c_p (T - T_0) + l + pv'''. \quad (169)$$

Уравнение (168) получим просто, прибавляя в уравнение (164) к обеим сторонам pv'' ; уравнение (169) получается из (165) перестановкой члена pv''' в левую сторону. Далее, так как согласно определению

$$i(T, \xi) = u(T, \xi) + pv'' \xi + pv'' (1 - \xi), \quad (170)$$

то соединяя уравнения (167) — (170), получаем для $i(T, \xi)$ выражение:

$$i(T, \xi) = i'' + (i''' - i'') \xi. \quad (171)$$

Как мы еще покажем, на практике играет очень большую роль как раз теплосодержание; поэтому представим в виде таблицы также значения i'' и i''' для температур от 273° абс. до 453° абс. Это не составит затруднения, так как все необходимые величины уже содержатся в предыдущих таблицах; членом pv'' в уравнениях (168) и (169) можно, как уже упомянуто выше, пренебречь, что и сделано в следующей таблице.

T	i'' в $\frac{\text{КАЛ}}{2}$	s'' в $\frac{\text{КАЛ}}{2}$	i''' в $\frac{\text{КАЛ}}{2}$	s''' в $\frac{\text{КАЛ}}{2}$
273	0	0	594,8	2,1780
313	39,9	0,1369	613,9	1,9702
323	49,9	0,1682	618,4	1,9277
333	59,9	0,1986	622,8	1,8885
343	69,9	0,2282	627,0	1,8519
353	79,9	0,2569	631,0	1,8176
363	89,9	0,2850	634,9	1,7860
373	100,0	0,3123	638,7	1,7561
383	110,1	0,3390	642,2	1,7279
393	120,2	0,3650	645,5	1,7013
403	130,5	0,3906	648,7	1,6761
413	140,7	0,4156	651,6	1,6523
423	150,9	0,4401	654,7	1,6303
433	161,2	0,4642	657,8	1,6108
443	171,6	0,4878	661,0	1,5923
453	187,0	0,5111	664,2	1,5753

В этой таблице, наряду с значениями i'' и i''' , представлены удельные энтропии s'' и s''' , потому что мы нанесем i'' и i''' , по примеру Моллье (Mollier), как функции s'' и s''' на диаграмму is , которой займемся подробнее в следующем параграфе. В таком случае получаем картину рис. 38, а именно: обе жирные части кривых представляют i'' и i''' как функции энтропии; они, конечно, также сливаются в критической точке. На этой диаграмме нанесены еще несколько прямых, связывающих точки обеих частей кривых с одинаковой температурой T ; эти прямые представляют на диаграмме is изотермы (и конечно, также изобары) внутри области насыщения. Действительно, можно написать уравнение первого начала термодинамики, введя l вместо u , так:

$$di = d'q_r + v dp, \tag{172}$$

и следовательно, разделив на T , получим второе начало термодинамики в форме:

$$\frac{d'q_r}{T} = ds = \frac{dl - v dp}{T},$$

или

$$dl = T ds + v dp. \tag{173}$$

В области насыщения изотермы и изобары совпадают; следовательно, при $T = \text{const}$ также $dp = 0$, и следовательно, из уравнения (173) получим, как условие постоянной температуры, уравнение:

$$dl = T ds,$$

или

$$l = Ts + \text{const}, \tag{174}$$

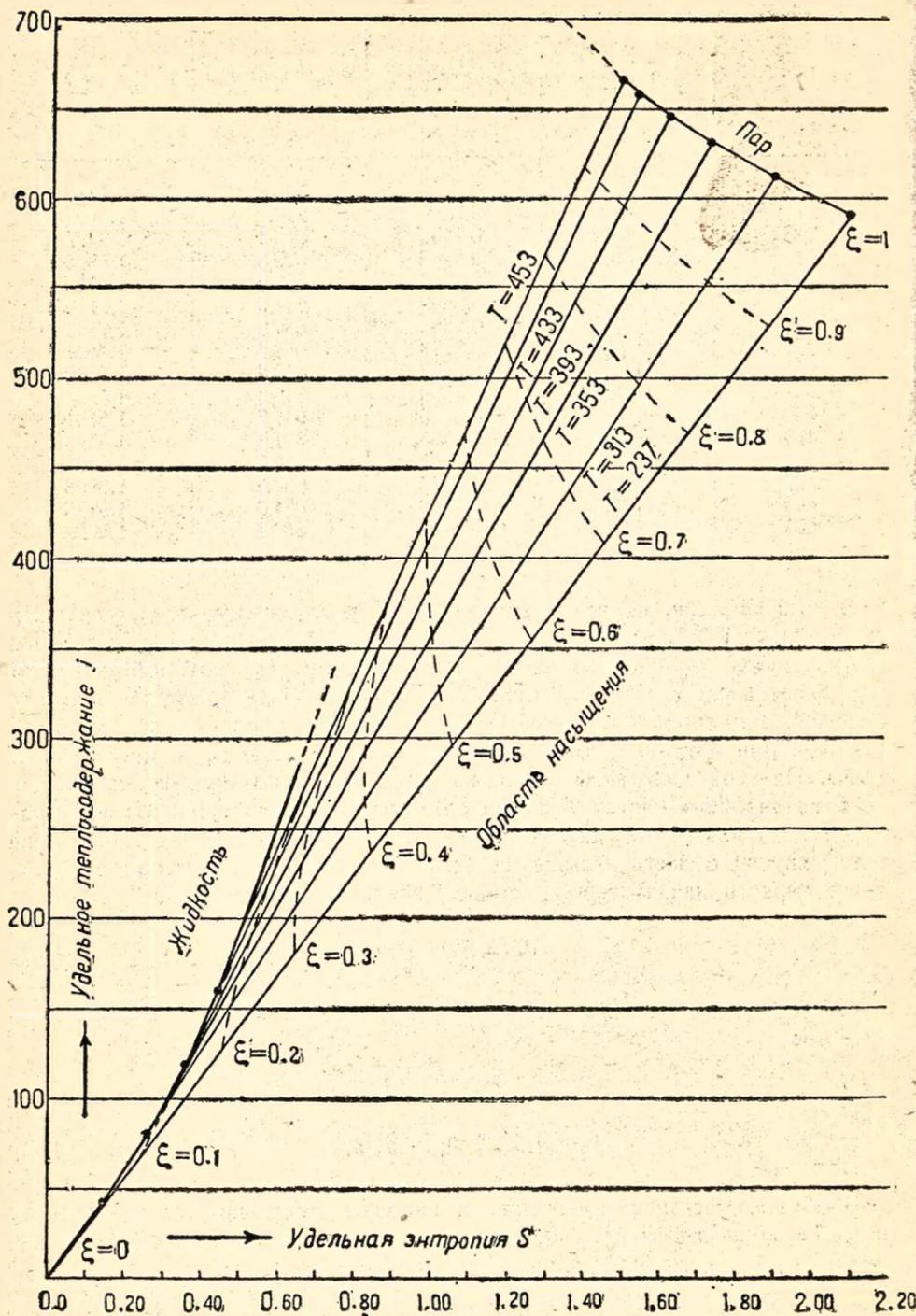


Рис 38.

т. е. на нашей диаграмме is , как мы утверждали, изотермы в области насыщения являются прямыми линиями. Разделяя эти прямые, обозначенные на рис. 38 относящимися к ним значениями температур, на равные части, например на десять частей, и соединяя полученные таким образом точки кривыми (на рисунке пунктирными), получим значения, относящиеся, согласно формуле (171), к значениям $\xi = 0,1; 0,2; \dots; 0,9$. Все это в принципе точно так же, как было раньше при энергии и энтропии.

Почему же величина i имеет такое значение для практики? Просто потому, что $i(T, \xi)$ указывает число калорий, потребных для превращения 1 г воды при 273° абс. в смесь воды и водяного пара с ξ г пара при температуре T . Отсюда выясняется также название этой величины «теплосодержание», несколько напоминающее старую материальную теорию теплоты и потому, может быть, не совсем удачное.

Впрочем, на практике на диаграмму is наносят еще другие кривые, например изохоры; затем, чтобы представить условия *по ту сторону* области насыщения для *перегретого* пара, продолжают кривые за ветвь пара, где они, конечно, проходят совершенно иначе. Мы здесь не принимаем в соображение этих осложнений, так как нам важна лишь принципиальная сторона.

65. Применение диаграммы энтропии — температуры и диаграммы Моллье.

Нанесем теперь на диаграмму sT изложенные в § 63 три круговых процесса, представленные там на диаграмме pv на рис. 33, 34 и 35, причем преимущества предлагаемого изображения обнаружатся сами собой. Заметим, впрочем, что впервые на преимущества диаграммы sT обратил внимание Джиббс¹.

Прежде чем перейти к процессам, изложенным в § 63, сделаем сначала общее замечание об изображении на диаграмме sT любого процесса Карно. Так как в процессе Карно встречаются две изотермы и две адиабаты (изэнтропы), то на диаграмме sT *всякий* процесс Карно состоит из двух горизонтальных и двух вертикальных прямых (рис. 39), которым соответствуют значения $T = T_1$, $T = T_2$, $s = s_1$, $s = s_2$.

Сразу видно, что вследствие уравнения $q = T ds$ положительно сообщенное количество теплоты q_1 представлено поверхностью прямоугольника $ABEF$, а отрицательно сообщенное q_2 поверхностью $CDEF$. Следовательно, количество произведенной работы $|a| = q_1 - q_2$ равно площади прямоугольника $ABCD$. Поэтому коэффициент полезного действия равен:

$$\eta = \frac{|a|}{q_1} = \frac{ABCD}{ABEF}$$

¹ W. Gibbs, Transactions of the Connecticut Academy, II, стр. 9 и след.; 1873; Scientific Papers, I, стр. 1 и след.

следовательно, его крайне просто определить из диаграммы. Так как, далее, $ABEF = T_1 (s_2 - s_1)$, $ABCD = (T_1 - T_2) (s_2 - s_1)$, то получается тотчас:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

как должно быть при всяком процессе Карно.

Следовательно, такой системой двух горизонтальных и двух вертикальных прямых будет также и наш процесс Карно, изображенный на рис. 33. Попытаемся начертить его на нашей диаграмме, на которой мы соответственно рис. 36 нанесли еще значения энтропии для воды, соответствующие жидкому и парообразному состояниям (рис. 40).

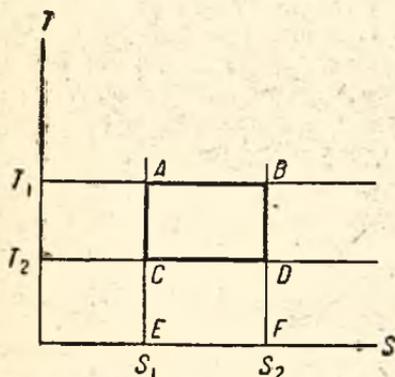


Рис. 39.

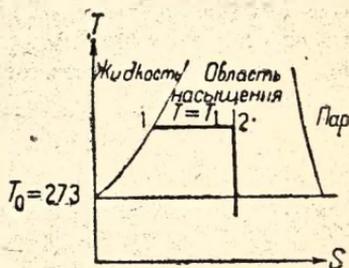


Рис. 40.

Мы знаем, что точка 1 нашего процесса, который начинается от жидкого состояния, должна лежать на *левой* кривой энтропии, именно, в точке ее пересечения с горизонтальной кривой $T = T_1$; точка 2, напротив, должна лежать в области насыщения и соответствовать содержанию пара ξ_1 . До сих пор все в порядке. Но теперь мы должны путем адиабатического расширения, т. е. на вертикальной прямой книзу от точки 2, достичь кривой энтропии пара, так как мы хотим всю жидкость превратить адиабатическим расширением в пар. Но из рис. 40 видно, что прямая, проведенная вертикально вниз из точки 2, *никогда не достигнет* правой кривой энтропии, *но удаляется от нее*. Но это означает, что рассматриваемый процесс для воды невозможен, потому что, как мы уже раньше отметили, адиабатическое расширение в случае смеси вода—водяной пар вызывает не дальнейшее испарение, но, напротив, охлаждение. Ведь удельная теплоемкость насыщенного водяного пара при относящихся сюда температурах *отрицательна!* Это обстоятельство выражается на нашей диаграмме тем, что правая кривая энтропии проходит справа снизу влево вверх, т. е. что энтропия насыщенного водяного пара убывает с повышением температуры.

Итак, если мы действительно, желаем провести наш процесс соответственно рис. 33, то это можно сделать лишь с веществом, для которого

удельная теплоемкость насыщенного пара положительна. При таком веществе обе кривые энтропии будут проходить соответственно рис. 41.

В таком случае наш процесс Карно возможен, как показывает рисунок, и из рис. 41 без дальнейшего вычисления получается известное значение коэффициента полезного действия, как мы изложили выше. На точно таком же основании невозможно провести с водой и водяным паром круговой процесс (рис. 34), уклоняющийся от процесса Карно. Но пользуясь опять веществом с положительной удельной теплоемкостью насыщенного пара, получим понятную без дальнейшего пояснения картину рис. 42.

Здесь количества теплоты представлены следующими площадями:

$$\begin{aligned} q_1 (> 0) & \text{ площадь } ABEF, \\ q_2 (< 0) & \text{ » } GDHF, \\ q_3 (> 0) & \text{ » } GANE. \end{aligned} \quad (175a)$$

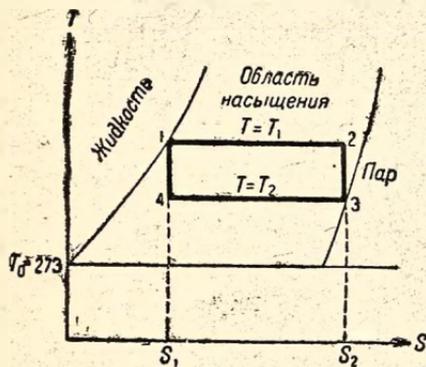


Рис. 41.

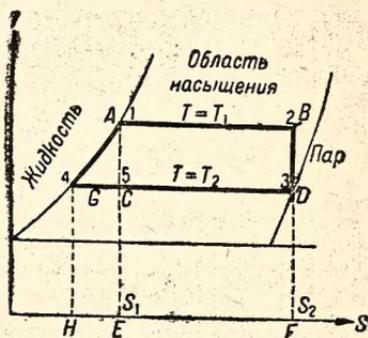


Рис. 42.

Абсолютная величина работы a равна, следовательно, площади:

$$|a| = ABCD + GCA. \quad (175b)$$

Итак, получим коэффициент полезного действия:

$$\eta = \frac{ABCD + GCA}{ABEF + GANE}.$$

Его легко определить планиметрически, и он получается, конечно, меньше, чем при соответствующем процессе Карно.

Рассмотрим, наконец, процесс рис. 35, проводимый с водой и водяным паром; в этом случае на диаграмме sT мы получаем картину, изображенную на рис. 43. Здесь также для определения коэффициента полезного действия требуется лишь планиметрирование трех площадей. Так как все обстоит точно так же, как в предыдущем примере, входить в подробности не требуется.

Из этих примеров видно, в чем состоит значение диаграммы sT : она позволяет очень простым способом определять всякий раз коэффициент полезного действия кругового процесса, по крайней мере, когда в нем

имеются изотермы или, что в области насыщения одно и то же, *изобары*. А именно, изобарные процессы играют особенно важную роль на практике у паровых машин и паровых турбин.

Еще удобнее определение количеств теплоты, величины работы и коэффициента полезного действия по *диаграмме Моллье*. Рассмотрим сначала на диаграмме Моллье любой круговой процесс Карно (рис. 44), который для простоты должен протекать целиком в области насыщения. На рис. 44 кроме двух кривых *i* мы нанесли также уже две изотермы T_1 и T_2 . Процесс Карно между этими температурами характеризуется четырехугольником вида, представленного на рисунке контуром 1234 , так как он состоит из двух изотерм и двух адиабат. Теплота вводится на обеих линиях $1-2$ и $3-4$; на первой—положительная, на второй—отрицательная. Проведем через точки 1 и 2 параллели к оси абсцисс, которые достигнут оси ординат (т. е. оси, на которой нанесено тепло-

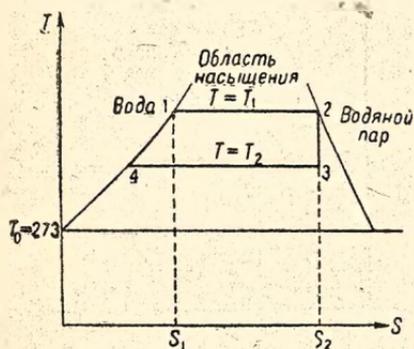


Рис. 43.

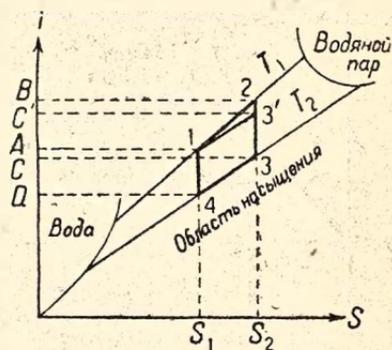


Рис. 44.

содержание i) в точках A и B ; в таком случае отмеренный по масштабу или циркулем отрезок \overline{AB} равен $(i_2 - i_1)$, и это есть положительно введенное количество теплоты q_1 . Действительно, в области насыщения вследствие условия $dp = 0$ имеем, согласно уравнению (174), такое уравнение:

$$di = T ds,$$

или, так как $T = \text{const}$:

$$i_2 - i_1 = T_1 (s_2 - s_1) = q_1.$$

Следовательно, отрезок \overline{AB} действительно равен количеству теплоты, введенному на изотерме T_1 . Точно так же полученное таким же образом значение \overline{CD} равно $(i_3 - i_4) = q_2$, т. е. равно (отрицательному) количеству теплоты, воспринятому при температуре T_2 . Проведем через точку 1 параллель $1-3'$ к линии $4-3$; в таком случае линия $\overline{AC'}$ будет также представлять количество теплоты q_2 . Таким образом линия $\overline{BC'}$ по своему

численному значению равна произведенной работе $|a|$, и следовательно, для коэффициента полезного действия получим значение:

$$\eta = \frac{|a|}{q_1} = \frac{\overline{BC'}}{\overline{BA}},$$

т. е. равное отношению двух отрезков, которые можно измерить по масштабу или циркулем.

В этом состоит преимущество диаграммы Моллье по сравнению с другими, в которых количество теплоты, работа и коэффициент полезного действия были *площадями*, а не отрезками.

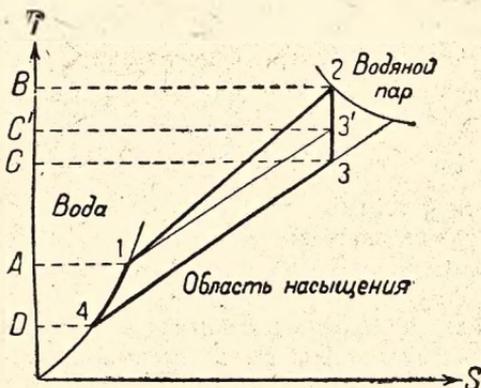


Рис. 45.

Ограничимся тем, что покажем на диаграмме Моллье (рис. 45) процесс, ранее изображенный на рис. 35; пояснений не потребуется. Мы видим, что данный процесс представлен четырехугольником 1 2 3 4.

Количества теплоты таковы:

$$q_1 (> 0) = \overline{AB},$$

$$q_2 (< 0) = \overline{AC'},$$

$$q_3 (> 0) = \overline{AD}.$$

Следовательно, коэффициент полезного действия получается такой:

$$\eta = \frac{\overline{BC'} + \overline{AD}}{\overline{BD}},$$

что не требует дальнейшего пояснения.

Вышеизложенного достаточно, чтобы убедиться, как многосторонне и плодотворно применение обеих этих диаграмм.

111

Глава VI.

Специальные системы (газы и разбавленные растворы).

66. Энергия, энтропия и термодинамический потенциал смеси идеальных газов.

Исследование предыдущей главы относительно равновесия, в особенности, если оно определяется условием:

$$\delta_{T,p}\Phi = 0, \tag{1}$$

можно было получить, только вводя понятие *независимых компонентов* и внося, таким образом, порядок и систему в многообразную задачу. Только так можно было получить правило фаз Джиббса и его следствия в наиболее общей форме. Полученные результаты отличаются большой стройностью; однако, не следует заблуждаться относительно того, что этот способ слишком *суммарен, чтобы дать больше, чем общие выводы*. Напротив, результаты, которые мы нашли, достигают полной своей силы только тогда, когда в каждом отдельном случае удастся представить изотермически-изобарный потенциал Φ не только в его зависимости от T и p , но и как функцию концентрации всех принимающих участие в системе веществ. Следовательно, эта новая постановка задачи существенно глубже прежней и поэтому она, соответственно, труднее, но и плодотворнее. Сформулированная здесь задача разрешена до настоящего времени только для идеальных газов и разбавленных растворов, которые поэтому и должны подвергнуться в этой главе более подробному исследованию. Существующие в природе газы, конечно, не идеальные, но при нормальных условиях они так сильно приближаются к этому состоянию, что такое упрощенное предположение допустимо.

Вычислим поэтому изотермически-изобарный потенциал Φ для смеси идеальных газов. Согласно определению потенциал Φ связан с энергией U и общим объемом V следующим уравнением:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}, \tag{2}$$

так что вышеприведенная задача сводится к вычислению энтропии S , энергии U и объема V как функций T и p , равно как концентраций $k_{\lambda}^{(u)}$ отдельных газов смеси. Отметим еще раз, что нет необходимости, чтобы отдельные газы были компонентами в смысле Джиббса, и они вообще не являются таковыми, хотя случайно может произойти совпадение обоих понятий; *но вообще следует строго разделять понятие*

выступающих здесь на первый план отдельных газов от понятия компонентов Джиббса.

Для удельной энергии u_λ любого (λ -го) отдельного газа газовой смеси мы, как известно, имеем:

$$u_\lambda = c_{v\lambda} T + a'_\lambda, \quad (3)$$

где $c_{v\lambda}$ означает удельную теплоемкость при постоянном объеме этого газа, а a'_λ — постоянную. Если этот газ появляется в смеси с массой M (верхний индекс фазы, конечно, здесь выпадает, так как имеем только одну фазу), то его энергия U_λ равна:

$$U_\lambda = M_\lambda (c_{v\lambda} T + a'_\lambda) = \frac{M_\lambda}{m_\lambda} (m_\lambda c_{v\lambda} T + m_\lambda a'_\lambda), \quad (4)$$

где m_λ означает молекулярный вес, $\frac{M_\lambda}{m_\lambda}$ равно числу n_λ граммолекул этого газа, имеющих в смеси; далее, $m_\lambda c_{v\lambda}$ есть, очевидно, так называемая молекулярная теплота при постоянном объеме, вместо чего напомним $C_{v\lambda}$. Вместо постоянной $m_\lambda a'_\lambda$ положим просто a_λ , так что в окончательном виде получим:

$$U_\lambda = n_\lambda (C_{v\lambda} T + a_\lambda); \quad (5)$$

таким образом, суммируя по всем отдельным газам смеси, получим для полной энергии ее следующее уравнение:

$$U = \sum_\lambda U_\lambda = \sum_\lambda n_\lambda (C_{v\lambda} T + a_\lambda). \quad (6)$$

Совершенно аналогичным образом вычислим энтропию газовой смеси. Удельная энтропия s_λ λ -го отдельного газа равна:

$$s_\lambda = c_{v\lambda} \lg T + \frac{R}{m_\lambda} \lg v_\lambda + b'_\lambda.$$

Вводя при помощи газового уравнения $v_\lambda = \frac{RT}{m_\lambda p_\lambda}$ вместо v_λ , температуру T и парциальное давление p_λ , которым обладает этот газ в смеси, получим:

$$s_\lambda = c_{v\lambda} \lg T + \frac{R}{m_\lambda} \lg \frac{R}{m_\lambda} + \frac{R}{m_\lambda} \lg T - \frac{R}{m_\lambda} \lg p_\lambda + b'_\lambda,$$

или, так как $\frac{R}{m_\lambda} = c_{p\lambda} - c_{v\lambda}$:

$$s_\lambda = c_{p\lambda} \lg T - \frac{R}{m_\lambda} \lg p_\lambda + \left\{ \frac{R}{m_\lambda} \lg \frac{R}{m_\lambda} + b'_\lambda \right\},$$

или, наконец, выражая все заключающееся в волнистых скобках, содержащих только постоянные, одним символом s_λ^0 , получим:

$$s_\lambda = c_{p\lambda} \lg T - \frac{R}{m_\lambda} \lg p_\lambda + s_\lambda^0. \quad (7)$$

Эту константу s_λ^0 назовем *постоянной энтропии*; ее физическое значение, очевидно, таково, что она указывает значение энтропии при $p=1$ и $T=1$. Ее нельзя определить *термодинамически*, т. е. с помощью обоих начал термодинамики; все же мы увидим, что s_λ^0 должна иметь совершенно определенное значение. Впрочем, то же самое справедливо также для «постоянной энергии» a_λ' уравнения (3).

Энтропия S_λ λ -го отдельного газа получается просто умножением s_λ на массу M_λ :

$$S_\lambda = M_\lambda \left(c_{p_\lambda} \lg T - \frac{R}{m_\lambda} \lg p_\lambda + s_\lambda^0 \right) = \frac{M_\lambda}{m_\lambda} (m_\lambda c_{p_\lambda} \lg T - R \lg p_\lambda + m_\lambda s_\lambda^0),$$

или, вводя опять число n_λ граммoleкул и молекулярную теплоту C_{p_λ} при постоянном давлении и $m_\lambda s_\lambda^0 = S_\lambda^0$, отнесенную к 1 молю постоянную энтропию, получим:

$$S_\lambda = n_\lambda \{ C_{p_\lambda}' \lg T - R \lg p_\lambda + S_\lambda^0 \}. \quad (8)$$

С помощью закона Дальтона, что общее давление p равно сумме парциальных давлений p_λ , можем здесь ввести самую величину p , потому что имеем:

$$p = \sum_\lambda p_\lambda = RT \sum_\lambda \frac{1}{m_\lambda v_\lambda}.$$

Далее, v_λ , удельный объем только что упомянутого газа, равен общему объему V , деленному на его массу M_λ , т. е.

$$v_\lambda = \frac{V}{M_\lambda}.$$

Вводя это значение в вышеприведенное уравнение для p , получим, далее:

$$p = \frac{RT}{V} \sum_\lambda \frac{M_\lambda}{m_\lambda} = \frac{RT}{V} \sum_\lambda n_\lambda. \quad (9)$$

Так как одновременно можно написать для p_λ равенство:

$$p_\lambda = \frac{RT}{V} n_\lambda,$$

то получим следующее соотношение между p и p_λ :

$$p_\lambda = p \frac{n_\lambda}{\sum_\lambda n_\lambda}. \quad (10)$$

Но отношение

$$\frac{n_\lambda}{\sum_\lambda n_\lambda} = \frac{\text{число граммoleкул } \lambda\text{-го отдельного газа}}{\text{число граммoleкул смеси}}$$

составлено посредством числа молей совершенно аналогично тому, как в § 58 [ср. в особенности уравнения (71a) и (71b) главы пятой] мы составили посредством *масс* «концентрацию массы» k_λ . Соответственно этому назовем $\frac{n_\lambda}{\sum n_\lambda} = k_\lambda$ *молярной концентрацией*; верхний индекс здесь выпадает, потому что имеется только одна фаза. В дальнейшем мы будем иметь дело только с молярными концентрациями; поэтому будем говорить просто о «концентрациях».

Итак, в заключение будет:

$$p_\lambda = p k_\lambda. \quad (11)$$

Подставляя это в наше выражение (8) для S_λ , получим:

$$S_\lambda = n_\lambda \{ C_{p_\lambda} \lg T - R \lg p - R \lg k_\lambda + S_\lambda^0 \}, \quad (12)$$

а отсюда, далее, суммируя по всем отдельным газам, получаем полную энтропию S смеси:

$$S = \sum_\lambda S_\lambda = \sum_\lambda n_\lambda \{ C_{p_\lambda} \lg T - R \lg p - R \lg k_\lambda + S_\lambda^0 \}. \quad (13)$$

Составив соответственно положению (2) потенциал Φ смеси с помощью уравнений (6) и (13), найдем:

$$\Phi = \sum_\lambda n_\lambda \left\{ C_{p_\lambda} \lg T - R \lg p - R \lg k_\lambda + S_\lambda^0 - C_{v_\lambda} - \frac{a_\lambda}{T} - R \right\};$$

последний член получается из pV с использованием уравнения (9). Группируем теперь это выражение несколько иначе:

$$\Phi = \sum_\lambda n_\lambda \left[C_{p_\lambda} \lg T - R \lg p + \left\{ S_\lambda^0 - C_{v_\lambda} - R \right\} - \frac{a_\lambda}{T} \right] - R \sum_\lambda n_\lambda \lg k_\lambda.$$

Обозначая постоянные, стоящие в волнистых скобках, просто через b_λ , можем переписать это уравнение так:

$$\Phi = \sum_\lambda n_\lambda \left[C_{p_\lambda} \lg T - R \lg p + b_\lambda - \frac{a_\lambda}{T} \right] - R \sum_\lambda n_\lambda \lg k_\lambda, \quad (14)$$

или, наконец, заменяя прямые скобки, зависящие только от T и p , кратким обозначением $\psi_\lambda(T, p)$, имеем:

$$\Phi = \sum_\lambda n_\lambda \{ \psi_\lambda(T, p) - R \lg k_\lambda \}, \quad (15)$$

чем и решается поставленная задача: уравнение (15) представляет термодинамический потенциал Φ как функцию T и p , равно как его зависимость от концентрации k_λ отдельных газов.

67. Термодинамическое равновесие газовой смеси; закон действующих масс.

Условие того, что в рассматриваемой газовой смеси отдельные составные части находятся в равновесии между собою, а также в состоянии химического превращения, выражается, как мы видели в предыдущей главе, требованием:

$$\delta_{T,p}\Phi = 0, \quad (16)$$

где $\delta_{T,p}$ означает возможное, т. е. совместимое с внешними дополнительными условиями, бесконечно малое изменение, происходящее при постоянном давлении p и постоянной температуре T . Прилагая это уравнение к уравнению (15), получим:

$$\left. \begin{aligned} \delta_{T,p} \Phi &\equiv \sum \delta n_\lambda \{ \psi_\lambda(T, p) - R \lg k_\lambda \} + \\ &+ \sum_\lambda n_\lambda \delta \{ \psi_\lambda(T, p) - R \lg k_\lambda \} = 0. \end{aligned} \right\} (17)$$

Здесь во втором члене $\delta_{T,p} \psi_\lambda(T, p) = 0$, потому что ψ_λ зависит только от T и p ; далее, имеем:

$$\delta \lg k_\lambda = \frac{1}{k_\lambda} \delta k_\lambda.$$

Если принять во внимание соотношение:

$$k_\lambda = \frac{n_\lambda}{\sum n_\lambda} = \frac{n_\lambda}{n},$$

где n временно обозначает общее число граммoleкул, то второй член примет такой вид:

$$-R \sum_\lambda \frac{n_\lambda}{k_\lambda} \delta k_\lambda = -Rn \sum_\lambda \delta k_\lambda.$$

Но, так как $\sum k_\lambda = 1$ согласно определению концентраций [см. уравнение (71) главы пятой], то $\sum_\lambda \delta k_\lambda = 0$, и весь второй член правой стороны

уравнения (17) исчезает. Следовательно, как условие равновесия остается просто:

$$\sum_\lambda \delta n_\lambda \{ \psi_\lambda(T, p) - R \lg k_\lambda \} = 0. \quad (18)$$

В этом уравнении δn_λ означает изменение числа граммoleкул λ -го отдельного газа; видим, что так как левая сторона равна нулю, то дело идет не об абсолютных значениях δn_λ , но только об их отношениях. Потому умножим уравнение (18), на такой множитель h , чтобы величины $h \delta n_\lambda = \nu_\lambda$ были целые (положительные или отрицательные) числа.

которые прямо показывали бы количества изменившихся граммолекул; в таком случае можем написать условие равновесия (18) так:

$$\sum_{\lambda} \{\psi_{\lambda}(T, p) - R \lg k_{\lambda}\} \nu_{\lambda} = 0, \quad (19)$$

или

$$\sum_{\lambda} \psi_{\lambda}(T, p) \nu_{\lambda} = R \sum_{\lambda} \nu_{\lambda} \lg k_{\lambda} = R \sum_{\lambda} \lg (k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}). \quad (20)$$

Положительными оказываются числа ν_{λ} с теми индексами λ , которые характеризуют вещества, увеличивающиеся («образующиеся», как мы скажем) при возможном обращении равновесия; а отрицательные ν_{λ} , напротив, относятся к таким веществам, которые «исчезают», т. е. число молей которых уменьшается. Чтобы подчеркнуть это, мы введем несколько иное обозначение, снабжая абсолютные значения чисел ν_{λ} образующихся веществ одним верхним штрихом, а исчезающих—двумя верхними штрихами, так что можем написать правую сторону уравнения (20) следующим образом:

$$R \sum_{\lambda} \lg (k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}) = R \sum_{\lambda} \left(\frac{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}'}}{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}''}} \right), \quad (21)$$

или, написав теперь уравнение (20) подробно и учитывая уравнения (14) и (15), получим:

$$\sum_{\lambda} \left\{ \frac{\nu_{\lambda} C_{p\lambda}}{R} \lg T - \nu_{\lambda} \lg p + \frac{b_{\lambda} \nu_{\lambda}}{R} - \frac{a_{\lambda} \nu_{\lambda}}{RT} \right\} = \sum_{\lambda} \lg \left(\frac{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}'}}{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}''}} \right). \quad (22)$$

Вводя следующие сокращения:

$$\left. \begin{aligned} \sum \frac{\nu_{\lambda} C_{p\lambda}}{R} &= C, \\ \sum \nu_{\lambda} &= \nu, \\ \sum \frac{b_{\lambda} \nu_{\lambda}}{R} &= \lg B, \\ \sum \frac{a_{\lambda} \nu_{\lambda}}{R} &= A, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

можно переписать уравнение (22) так:

$$C \lg T - \nu \lg p + \lg B - \frac{A}{T} = \sum_{\lambda} \lg \left(\frac{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}'}}{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}''}} \right), \quad (24)$$

и переходя от логарифмов к числам и обозначая через $\Pi(\lambda)$ произведение по λ , имеем:

$$\Pi(\lambda) \left(\frac{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}'}}{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}''}} \right) = B e^{-\frac{A}{T}} T^C p^{-\nu} = K_k(T, p), \quad (25)$$

или подробно:

$$\frac{k_1^{\nu_1'} \cdot k_2^{\nu_2'} \cdot k_3^{\nu_3'} \cdot \dots}{k_1^{\nu_1''} \cdot k_2^{\nu_2''} \cdot k_3^{\nu_3''} \cdot \dots} = K_k(T, p). \quad (25a)$$

Индекс k при $K(T, p)$ должен указывать, что в левой стороне находится выражение, составленное из *концентраций*, в противоположность вводимому ниже, которое составлено аналогично из *парциальных давлений*. Уравнения (24), (25) или (25а) заранее устанавливают форму условия термически-химического равновесия в газовых смесях. При постоянном давлении p и постоянной температуре T правая сторона является константой, так называемой *константой равновесия*, и мы имеем, в частности:

$$\frac{k_1^{v_1'} \cdot k_2^{v_2'} \dots}{k_1^{v_1''} \cdot k_2^{v_2''} \dots} = \text{const.} \quad (25b)$$

Это уравнение можно формулировать следующим образом: некоторая вполне определенная функция концентраций участвующих в реакции веществ имеет при равновесии, при данной температуре и данном давлении, постоянное значение. Следовательно, если мы удалим из смеси, находящейся в равновесии, вещество, обозначенное через k_λ' , то мы нарушим равновесие; тогда наступит реакция, которая окончится только тогда, когда опять будет удовлетворено уравнение (25), т. е. вещество k_λ' снова образуется в определенном количестве.

Уравнение (25) или (25а) называется *законом действующих масс*; он был впервые открыт экспериментальным путем и формулирован Гульдбергом (Guldberg) и Вааге (Waage) в 1867 г.

Закону действующих масс можно придать несколько другой вид, вводя, согласно уравнению (11), вместо концентраций k_λ парциальные давления p_λ . В таком случае получим следующее уравнение:

$$\frac{p_1^{v_1'} \cdot p_2^{v_2'} \dots}{p_1^{v_1''} \cdot p_2^{v_2''} \dots} = B e^{-\frac{A}{RT}} = K_p(T), \quad (25c)$$

причем индекс p должен здесь указывать на парциальное давление. В ряде случаев эта форма уравнения является более удобной.

Так как концентрации или парциальные давления *образующихся* веществ находятся *в числителе*, а *исчезающих* — *в знаменателе*, то равновесие тем больше смещается в сторону *образующихся* продуктов реакции, чем больше K или K' . К этому мы еще вернемся обстоятельно в следующем параграфе.

Прежде всего, отсюда следует, что, как мы утверждали раньше, постоянная энтропии s_λ^0 и постоянная энергии a_λ' должны иметь вполне определенное значение. Действительно, величина a_λ' согласно последнему уравнению (23) входит в постоянную A , а величина s_λ^0 входит в постоянную B согласно третьему уравнению (23). Но обе константы должны, конечно, иметь вполне определенные значения, так как в противном случае *равновесие* не было бы определенным. Но эти значения нельзя определить на основании обоих начал термодинамики, так же как и значение констант равновесия K_k или K_p , которые, напротив, должны быть установлены путем измерений. К этому вопросу мы еще раз подойдем в седьмой главе, при изложении тепловой теоремы Нернста (Nernst).

Прежде чем сравнивать закон действующих масс с опытом, установим физическое значение определенных в уравнении (23) постоянных A и B .

Придерживаясь прежнего обозначения и отмечая образующиеся вещества *одним*, а исчезающие — *двумя* штрихами, можем согласно уравнению (23) написать для C следующее выражение:

$$C = \frac{1}{R} \{ \sum \nu_{\lambda}' C'_{p_{\lambda}} - \sum \nu_{\lambda}'' C''_{p_{\lambda}} \}.$$

Здесь $\nu_{\lambda}' C'_{p_{\lambda}}$ означает теплоемкость молей, вновь образовавшихся из λ -го отдельного газа, участвовавшего в реакции; следовательно, $\sum \nu_{\lambda}' C'_{p_{\lambda}}$ есть полная теплоемкость *образовавшихся* вследствие реакции веществ, так же как $\sum \nu_{\lambda}'' C''_{p_{\lambda}}$ есть полная теплоемкость *исчезнувших* при реакции веществ.

Величина C , представляющая разность обоих выражений, всегда очень мала, как показывает опыт, и во многих случаях может быть без значительной ошибки принята равной нулю.

Постоянная A находится (вместе с C) в прямой связи с теплотой превращения; отнесенной к 1 молю, которую следует сообщить системе при операции $\delta_{T,p}$. Действительно, согласно первому началу термодинамики, эта теплота дана уравнением:

$$\delta'_{T,p} Q = \delta_{T,p} U + p \delta_{T,p} V; \quad (26)$$

для δU и δV находим из уравнений (6) и (9):

$$\left. \begin{aligned} \delta_{T,p} U &= \sum_{\lambda} (C_{v_{\lambda}} T + a_{\lambda}) \delta n_{\lambda}, \\ \delta_{T,p} V &= \frac{RT}{p} \sum_{\lambda} \delta n_{\lambda}, \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

и следовательно, получим:

$$\delta'_{T,p} Q = \sum_{\lambda} (C_{v_{\lambda}} T + a_{\lambda} + RT) \delta n_{\lambda}. \quad (28)$$

Умножая на множитель h , опять вводим вправо величины $\nu_{\lambda} = h \delta n_{\lambda}$; в таком случае $L = h \delta'_{T,p} Q$ есть *теплота превращения, отнесенная к величинам ν_{λ}* , и вместо уравнения (28) получим:

$$L = \sum_{\lambda} (C_{v_{\lambda}} T + a_{\lambda} + RT) \nu_{\lambda},$$

или, так как $C_{p_{\lambda}} = R + C_{v_{\lambda}}$, имеем:

$$L = \sum_{\lambda} (C_{p_{\lambda}} \nu_{\lambda} T + a_{\lambda} \nu_{\lambda}),$$

или, наконец, учитывая уравнение (23), содержащее определение величин A и C , получим:

$$L = R(A + CT), \quad (29)$$

которое в частном случае, когда $C = 0$, сводится к следующему:

$$L = RA.$$

В этом уравнении величина L , конечно, выражена в эргах, и для приведения к калориям она должна быть разделена на $4,19 \cdot 10^7$.

В общем случае $\frac{dL}{dT} = RC$; это означает, что тепловой эффект $-L$ процесса не зависит от температуры, если $C = 0$. Это вполне согласуется с уравнением (125), вытекающим из первого начала термодинамики (гл. II); только способ обозначения немного изменен. Значение величины A вполне определяется уравнением (29). Вводя уравнение (29) в первоначальную форму (24) закона действующих масс, получим, так как $\frac{A}{T} = \frac{L}{RT} - C$, следующее уравнение:

$$C \lg T - \nu \lg p + \lg B - \frac{L}{RT} + C = \sum_{\lambda} \lg \left(\frac{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}'}}{k_{\lambda}^{\nu_{\lambda}''}} \right) = \lg K_k(T, p). \quad (30)$$

Дифференцируя это уравнение по T при постоянном p , получим найденную впервые вант-Гоффом зависимость $\lg K_k$ от температуры в достаточно удобной форме для обозрения:

$$\frac{C}{T} + \frac{L}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{dL}{dT} = \left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T} \right)_p,$$

или, так как, согласно уравнению (29), $\frac{dL}{dT} = RC$, просто:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T} \right)_p = \frac{L}{RT^2}. \quad (31)$$

Зависимость от давления получается также очень просто:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial p} \right)_T = -\frac{\nu}{p}. \quad (32)$$

Уравнение (31) названо, по предложению Нернста, *изохорой реакции*, в противоположность закону действующих масс, названному *изотермой реакции*. Оно выражается в полном соответствии с общим положением (92) пятой главы, что влияние температуры на равновесие исчезает, когда $L = 0$, т. е. когда процесс не сопровождается тепловым эффектом. Кроме того, из уравнения (32) вытекает, что равновесие не зависит от давления в случае $\nu = 0$, т. е. когда не происходит увеличения числа молей; это также вполне согласуется с следствием упомянутого общего положения. Впрочем, оба эти утверждения можно легко видеть и из уравнения (25).

Уравнению (32) можно придать еще несколько иной вид, пользуясь уравнением (9). Согласно последнему общий объем равен:

$$V = \frac{RT}{p} \sum n_{\lambda};$$

следовательно, изменение V , при постоянных T и p , умноженное одновременно на h , т. е. отнесенное к величинам ν_λ , оказывается:

$$\delta_{T,p} V = \frac{RT}{p} \sum \nu_\lambda = \frac{RT}{p} \nu.$$

Поэтому уравнение (32) можно написать еще так:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\delta_{T,p} V}{RT}. \quad (32a)$$

Следовательно, — опять в согласии с уравнением (92) предыдущей главы — давление не имеет влияния, когда $\delta_{T,p} V$ равно нулю.

Мы только что формулировали выражения уравнений (31) и (32) в отрицательном виде. Можем сказать более положительно, что $\lg K_k$, а при этом и сама K_k , возрастает с температурой, если L положительна, т. е. тепловой эффект $L' = -L$ отрицателен, иначе говоря, когда реакция эндотермична. Наоборот, K_k убывает с температурой при экзотермических процессах. Так как образующиеся вещества стоят в числителе выражения закона действующих масс, то из указанного следует, что образованию веществ, возникающих с поглощением теплоты, способствует повышение температуры. Совершенно аналогичное положение вытекает из уравнения (32) или (32a) для влияния давления: повышение давления способствует образованию веществ, возникновение которых сопровождается уменьшением объема.

68. Экспериментальная проверка закона действующих масс.

Из экспериментальных проверок закона действующих масс скажем прежде всего о технически важной реакции образования SO_3 из SO_2 и O_2 , встречающейся при изготовлении серной кислоты и исследованной Боденштейном (Bodenstein) и Полем (Pohl)¹. Она происходит по формуле:



Мы можем различать здесь три вида молекул, а именно, принимая опять наши прежние обозначения:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 \text{ Mol SO}_2, \\ n_2 \text{ Mol O}_2, \\ n_3 \text{ Mol SO}_3. \end{array} \right\} \quad (33)$$

Обмен происходит по вышеприведенной формуле таким образом, что исчезают (или возникают) 2 моля SO_2 и 1 моль O_2 и возникают (или исчезают) 2 моля SO_3 , смотря по направлению, в каком идет процесс. Или из 2SO_2 и 1O_2 образуется 2SO_3 или 2SO_3 распадается на эти два вещества; при равновесии существуют все три вида молекул. Сле-

¹ Bodenstein und Pohl, Zschr. f. Elektrochemie, 11, стр. 273, 1905.

При этом можно, наконец, написать уравнение (38) так:

$$\frac{(a - n_3)^2 (\beta - n_3 - 2a)}{(\beta - n_3) n_3^2} = K_k(T, p). \quad (40)$$

Итак, если K_k экспериментально найдено при определенных значениях T и p , то это уравнение — относительно n_3 оно третьей степени — дает число молей SO_3 , находящихся в равновесии, причем это число выражено посредством начальных значений a и β ; если величина n_3 экспериментально определена, то путем сравнения с уравнением (40) возможна проверка закона действующих масс.

Прежде чем рассматривать опыты Боденштейна и Поля, сделаем еще следующее общее замечание. Если к упомянутым газам SO_3 , SO_2 , O_2 прибавить еще четвертый, химически для них безразличный, т. е. не участвующий в реакции, например азот (N_2), то возникает вопрос, какое влияние на реакцию окажет этот газ. При этом предполагается, что T и p остаются все время постоянными, очевидно, в таком случае изменяется общий объем смеси V . Пусть число добавленных молей азота, например, равно n_4 ; в таком случае изменятся концентрации k_i , которые переходят в $\frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}$, т. е. от добавления нового газа концентрации уменьшаются. Но при этом остается неизменной постоянная равновесия K_k (которая зависит только от T и p). Придерживаясь той формы закона действующих масс, которая дана уравнением (38), имеем до прибавления индифферентного газа:

$$\frac{n_1^2 n_2}{n_3^2} = K_k (n_1 + n_2 + n_3),$$

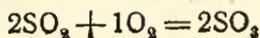
а после прибавления его:

$$\frac{n_1^2 n_2}{n_3^2} = K_k (n_1 + n_2 + n_3 + n_4),$$

но это означает, так как $K_k (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) > K_k (n_1 + n_2 + n_3)$ что число молей n_3 газа SO_3 уменьшилось по сравнению с n_1 и n_2 ; при этом, однако, постоянная равновесия K_k остается неизменной, как уже было отмечено выше. Впрочем, в одном случае прибавление индифферентных газов совершенно не оказывает влияния, именно, когда $\nu = 0$, что легко понятно.

В дальнейшем мы дадим результаты опытов Боденштейна и Поля, относящихся к температуре 1000° абс. и давлению, равному 1 ат . Приводим данные 14 отдельных опытов, произведенных при переменных начальных условиях, т. е. при различных a и β , а также с прибавлением и без прибавления N_2 (см. табл. на стр. 290).

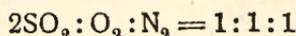
Значение трех первых столбцов ясно: относительно четвертого надо заметить следующее. Согласно уравнению реакции



№	T	P в мм Hg	2SO ₂ :O ₂ :N ₂	Выход в % SO ₃ /SO ₂ нач.	n ₁ ·10 ⁴	n ₂ ·10 ⁴	n ₃ ·10 ⁴	K _k (T, p)·10 ³
1	1003	770	0,21:1:0	59,6	31,9	161	47,0	3,08
2	1000	764	0,54:1:0	53,6	199	248	230	3,065
3	1000	760	0,62:1:0	52,2	15,9	18,2	17,5	2,950
4	1000	761	1,14:1:0	44,4	218	85,8	174	2,824
5	1000	760	1,20:1:0	43,7	369	130	287	2,769
6	1000	765	1,22:1:0	42,3	260	88,7	192	3,01
7	1000	753	1,68:1:0	37,2	388	69,8	230	3,025
8	1000	758	1,68:1:0	37,1	252	44,9	148	2,918
9	1001	760	3,97:1:0	20,8	379	10,5	99,5	3,206
10	998	765	1,23:1:3,76	35,3	91,2	32,5	50,0	2,774
11	997	764	1,23:1:3,76	35,8	101	35,9	56,6	2,634
12	1001	759	1,31:1:3,76	34,1	339	109	175	3,003
13	1001	760	1,55:1:3,76	32,3	337	80,4	161	2,945
14	1000	758	0,53:1:0	54,4	178	261	212	2,836

Среднее: $K_k = 2,93 \cdot 10^{-1}$.

эквивалентными следует называть такие количества SO₂ и O₂, которые находятся между собою в таком же весовом отношении, как 2 моля SO₂ к 1 молю O₂, т. е. в весовом отношении 128:32; эквивалентным количеством N₂ принимается количество 1 моля, т. е. 28. Соответственно этому, в предыдущей таблице отношение



должно означать, что первоначальные количества SO₂, O₂ и N₂ относятся между собой, как 128:32:28. В таком случае четвертый столбец показывает, что при опытах брались отнюдь не эквивалентные количества; напротив того, отношения были очень различные. Поясним пятый столбец. «Выходом» или «экономическим коэффициентом» называется частное $\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2 \text{ начальн.}}$, т. е. отношение образовавшегося SO₃ к первоначально существовавшему количеству SO₂; в пятом столбце указан «выход» в процентах. Следующие столбцы понятны без дальнейших пояснений.

Прежде всего видим следующее. Константа равновесия K_k оказывается, в самом деле, вполне постоянной в пределах погрешности опыта. В особенности K_k также независима от прибавления N₂. Напротив, легко видеть, что «выход» уменьшается от прибавления N₂. Он составляет, например, в опыте 6 около 42%, а в опытах 10 и 11, которые производились при таких же начальных количествах SO₂ и O₂, но с прибавлением N₂, только около 35%.

Далее, сравнивая опыты без N₂, видим, что «выход» тем больше, чем меньше отношение SO₂:O₂, т. е. чем больше начальная концентрация кислорода по сравнению с SO₂. Это, действительно, легко получить из урав-

нения (37), потому что согласно этому уравнению отношение концентрации SO_3 к концентрации SO_2 равно:

$$\frac{k_3}{k_1} = \sqrt{\frac{k_2}{K_k(T, p)}}$$

т. е. оно тем больше, чем больше k_2 , концентрация кислорода. Следовательно, совсем не лучше всего исходить из эквивалентных количеств (2SO_2 и 1O_2), как думали раньше; и техника после долгих и трудных поисков пришла, наконец, к заключению, вытекающему из закона действующих масс, что концентрацию кислорода следует выбирать возможно большей.

В следующей таблице мы сопоставляем выводы, полученные Боденштейном и Полем путем измерения при различных температурах и давлении в 1 ат.

T	K_k
800° абс.	$1,28 \cdot 10^{-3}$
852 »	$6,24 \cdot 10^{-3}$
900 »	$2,60 \cdot 10^{-2}$
953 »	$9,30 \cdot 10^{-2}$
1000 »	$2,93 \cdot 10^{-1}$
1062 »	1,04
1103 »	2,32
1170 »	6,75

Мы видим, что постоянная равновесия K_k чрезвычайно возрастает с температурой, т. е. что концентрация SO_3 уменьшается с повышением температуры. Это вполне соответствует общей теории, изложенной в предыдущем параграфе.

Так как мы теперь знаем величину K_k для различных температур, то можем определить в уравнении

$$K_k(T, p) = B e^{-\frac{A}{T}} T^C p^{-1}$$

величины A , B , C . Так как p было при всех опытах постоянным, то p^{-1} также постоянно, и мы можем для краткости положить $B_p^{-1} = e^{B'}$, благодаря чему уравнение получит более удобную для вычисления форму:

$$\lg K_k(T, p) = B' - \frac{A}{T} + C \lg T.$$

Вычисление по приведенным данным дает следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} B' &= 15,177, \\ C &= 0,75, \\ A &= 21\,137, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

откуда можно представить K_2 (конечно, при давлении в 1 ат) в виде:

$$K_2 = e^{15,177} e^{-\frac{21137}{T}} T^{0,75}. \quad (42)$$

Согласно уравнению (29) для сообщенной извне теплоты превращения, отнесенной к 2 молям SO_3 , получается следующее значение:

$$L = R(A + CT) = 8,31 \cdot 10^7 (21137 + 0,75T) \text{ эргов,}$$

или в калориях, если разделить на $4,19 \cdot 10^7$:

$$L = 1,985 (21137 + 0,75T) \text{ кал.} \quad (43)$$

Отсюда для $T = 300^\circ$ абс. (комнатная температура) получается:

$$L = 42410 \text{ кал,}$$

тогда как экспериментально Томсеном было найдено:

$$L = 41640 \text{ кал,}$$

а Бергло:

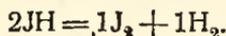
$$L = 45200 \text{ кал,}$$

следовательно, в среднем 43400 кал; это достаточно точно согласуется со значением, полученным теоретически¹. Впрочем, из уравнения (43) видно, что

$$\frac{dL}{dT} = 0,75 \cdot 1,985 = 1,49 \text{ кал,}$$

т. е. что теплота превращения увеличивается на 149 кал на каждые 100° , следовательно, изменяется лишь слабо. Одновременно видим подтверждение того, что C здесь, как и вообще, мала.

Боденштейну мы обязаны еще другим точным подтверждением закона действующих масс на реакции разложения иодистого водорода, которое происходит согласно следующему уравнению:



Здесь мы можем различать также три вида молекул:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 \text{ молей } \text{I}_2, \\ n_2 \text{ молей } \text{H}_2, \\ n_3 \text{ молей } \text{HI}. \end{array} \right\} \quad (44)$$

¹ Приведенные здесь числа иные, чем приводимые Боденштейном и Полем, что отчасти зависит от не совсем точного вычисления у этих авторов, а отчасти оттого, что мы пользуемся здесь другим определением концентраций молей, чем они, что влияет на численное значение величины B .

Далее, числа молей, участвующих в реакции, таковы:

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= -1, \\ \nu_2 &= -1, \\ \nu_3 &= +2, \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

следовательно:

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 0. \quad (46)$$

Таким образом закон действующих масс принимает здесь более простой вид:

$$\frac{k_1 k_2}{k_3^2} = V e^{-\frac{A}{T}} T^c = K_k(T). \quad (47)$$

Здесь равновесие совершенно независимо от давления и от добавления индифферентных газов, что теоретически одно и то же и что Боденштейн особенно констатирует в этом случае. Вводя вместо концентраций величины n_1, n_2, n_3 , можно написать уравнение (47) так:

$$\frac{n_1 n_2}{n_3^2} = K_k. \quad (47a)$$

Внешние дополнительные условия (постоянное число атомов J и атомов H) в этом случае таковы:

$$\begin{aligned} 2n_1 + n_3 &= \alpha \quad (\text{число атомов J}), \\ 2n_2 + n_3 &= \beta \quad (\text{число атомов H}). \end{aligned} \quad (48)$$

Отсюда следует:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \frac{\alpha - n_3}{2}, \\ n_2 &= \frac{\beta - n_3}{2}, \end{aligned} \right\}$$

следовательно, из уравнения (47a) получим:

$$\frac{(\alpha - n_3)(\beta - n_3)}{4n_3^2} = K_k,$$

или для определения величины n_3 по любым значениям α и β получим квадратное уравнение:

$$n_3^2 - \frac{\alpha + \beta}{1 - 4K_k} n_3 + \frac{\alpha\beta}{1 - 4K_k} = 0,$$

откуда имеем:

$$n_3 = \frac{\alpha + \beta}{2(1 - 4K_k)} - \frac{1}{2(1 - 4K_k)} \sqrt{(\alpha + \beta)^2 - 4\alpha\beta(1 - 4K_k)}. \quad (49)$$

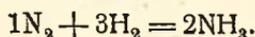
Положительный знак корня удовлетворяет уравнению, но он недопустим физически, так как дает значение $n_3 > \alpha$, что, согласно уравнению (48), невозможно.

Боденштейн нашел, например, при нагревании JH в парах ртути следующие значения ¹:

α	β	$2n_3$ наблюд.	$2n_3$ вычисл. по уравнению (49)	Разность
2,59	6,63	5,02	4,98	+ 0,04
5,71	6,41	9,60	9,55	+ 0,05
10,40	6,41	11,68	11,88	- 0,20
26,22	6,41	12,34	12,54	- 0,20
23,81	6,21	11,98	12,17	- 0,19
22,29	6,51	12,68	12,71	- 0,03

Это означает опять полное подтверждение заключений термодинамики.

Упомянем еще о чрезвычайно важном в техническом отношении применении закона действующих масс. Способ Габера (Haber) производства аммиака исходит из следующего уравнения реакции:



Закон действующих масс дает поэтому такую зависимость:

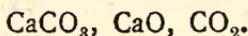
$$\frac{k_1 k_2^3}{k_3^2} = K_k = B e^{-\frac{A}{T}} T^c p^{-2},$$

так как $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 2$. Поэтому при повышении давления в m раз K убывает до $\frac{1}{m^2}$ части своего значения, и в таком же самом отношении ($m^2 : 1$) перемещается равновесие в пользу концентрации аммиака k_3 . На этом основано, что на практике эту реакцию производят при давлении в несколько сот атмосфер.

Закон действующих масс применим также при термической диссоциации газов, например при диссоциации J_2 на $J + J$ или водяного пара $2H_2O$ на $2H_2 + O_2$. Здесь этот закон также постоянно подтверждается. Для подробного ознакомления укажем читателю на руководства по теоретической химии, например на книгу Нернста.

69. Применение закона действующих масс к равновесию неоднородных веществ.

Укажем вкратце, что закон действующих масс применим также к равновесию в соответствующих неоднородных системах. Рассматривая, например, термическую диссоциацию $CaCO_3$, имеем равновесие между следующими веществами:



¹ Цитировано по Nernst, Theor. Chemie, 5 Aufl., стр. 452.

При этом мы до сих пор принимали — что в строгом смысле неверно, — что газовая фаза состоит только из пара CO_2 . Однако в действительности имеются также пар CaCO_3 и пар CaO , каждый вообще с очень малым парциальным давлением, соответствующим давлению возгонки при данной температуре.

Таким образом, если действительно существует термически-химическое равновесие, должна также находиться в равновесии смесь паров CaCO_3 , CaO и CO_2 . Но этому удовлетворяет закон действующих масс в виде уравнения (25с), в котором введены парциальные давления, и мы имеем условие:

$$\frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} = K_k(T).$$

Согласно правилу фаз, как P_{CaO} , так и P_{CaCO_3} являются только функциями температуры; следовательно, из последнего уравнения вытекает, что P_{CO_2} , давление углекислоты в равновесии с CaCO_3 и CaO зависит только от температуры и, следовательно, при данной температуре есть величина постоянная. Но это есть наш прежний вывод. Следовательно, закон действующих масс здесь не говорит ничего нового, но он охватывает наше прежнее заключение. Итак, можно вообще прилагать закон действующих масс, когда дело идет о равновесии в неоднородной системе, содержащей одну газовую фазу; при этом парциальные давления твердых или жидких веществ рассматриваются как функции температуры, или, при постоянной температуре, как постоянные величины. В таком случае необходимо лишь указать парциальные давления или концентрации тех веществ, которые содержатся только в газовой фазе, следовательно, в вышеприведенном случае указать парциальное давление углекислоты.

В виде простейшего примера реакции между жидкими и газообразными веществами можем взять, например, испарение воды. Здесь на основании обобщенного закона действующих масс можно, согласно уравнению (25с), принять при равновесии парциальное давление $P_{\text{H}_2\text{O}}$ равным $K_p(T)$; следовательно, подставляя значение K_p , получим:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = B e^{-\frac{A}{T}} T^C. \quad (50)$$

Это уравнение также не представляет ничего нового; оно должно выражать давление водяного пара, если допустить, что для последнего справедливы законы идеальных газов. Действительно, мы имели, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона, следующую зависимость, которую теперь отнесем к одному молю:

$$L = T \frac{dp}{dT} v''';$$

здесь v''' означает объем 1 моля водяного пара, а объемом 1 моля жидкой воды v'' мы при этом пренебрегли. Но для v''' по законам иде-

альных газов справедлива зависимость: $v''' = \frac{RT}{P}$, следовательно, далее получим:

$$L = RT^2 \frac{d}{dT} \lg p.$$

Полагая, наконец, еще, согласно уравнению (28), $L = R(A + CT)$, получим для $\frac{d \lg p}{P}$:

$$\frac{d}{dT} \lg p = \frac{A}{T^2} + \frac{C}{T},$$

что при интегрировании дает уравнение (50).

Закон действующих масс может дать *новые* выводы для реакций в неоднородной системе только в том случае, если газовая фаза состоит из нескольких реагирующих между собой газов; теоретически это, конечно, имеет место всегда, но практически в рассмотренных до сих пор случаях в системе имелся только *один единственный* газ. Между тем случай, когда действительно в газовой фазе встречаются три газа, входящие в реакции друг с другом, имеется при реакции между водяным паром и твердым углеродом, которая происходит согласно следующему уравнению:



Применяя здесь закон действующих масс в форме уравнения (25с), получим прежде всего:

$$\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_C \cdot P_{H_2O}} = K_p(T),$$

или, определяя, согласно предыдущему, P_C , давление возгонки углерода как чистую функцию температуры $\varphi(T)$, получим:

$$\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \varphi(T) \cdot K_p(T) = K_p'(T). \quad (51)$$

Для всякой постоянной температуры это уравнение дает совершенно определенное выражение закона действующих масс; при этом должна быть постоянной стоящая слева величина, содержащая парциальные давления газообразных составных частей. Далее, легко можно показать, что $K_p'(T)$ есть как раз та же самая функция температуры, что и первоначальная $K_p(T)$, лишь с другими постоянными. Действительно, если обозначить теплоту возгонки углерода на моль через L , то, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона и пренебрегая объемом v_c' твердого углерода по сравнению с объемом v_c''' газообразного углерода, будем иметь зависимость:

$$L_c = T \frac{d p_c}{dT} v_c''';$$

допуская справедливость газовых законов, получим:

$$L_c = T^2 R \frac{d}{dT} \lg p_c.$$

Положив далее, соответственно уравнению (28):

$$L_c = (A_c + C_c T)R,$$

где $A_c R$ означает теплоту возгонки на моль углерода при точке абсолютного нуля, а $C_c R$ ее температурный коэффициент, имеем совершенно так же, как раньше при водяном паре:

$$p_c = \varphi(T) = B_c e^{-\frac{A_c}{T}} T^{C_c}. \quad (52)$$

Взяв из уравнения (25с) общую форму для $K_p(T)$, получим из уравнений (51) и (52) следующую зависимость:

$$\frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = B e^{-\frac{A}{T}} T^C B_c e^{-\frac{A_c}{T}} T^{C_c},$$

или

$$\frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = (BB_c) e^{-\frac{A+A_c}{T}} T^{(C+C_c)},$$

и, наконец, в легко понятном обозначении:

$$\frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \bar{B} e^{-\frac{\bar{A}}{T}} T^{\bar{C}}, \quad (53)$$

что опять-таки есть прежняя форма $K_p(T)$, только с другими постоянными.

Величина $R(\bar{A} + \bar{C}T) = \bar{L}$ представляет, очевидно, сумму из теплоты возгонки углерода L_c и теплоты реакции L ; следовательно, $(-\bar{L})$ есть действительно наблюдаемый тепловой эффект, когда пар H_2O действует на твердый С.

Вышеприведенные уравнения, конечно, справедливы лишь поскольку к данному состоянию приложимы законы идеальных газов.

70. Энергия, энтропия, изотермически-изобарный потенциал при разбавленных растворах.

Кроме идеальных газов подобное составление изотермически-изобарного потенциала удастся также еще для особого класса систем, для *разбавленных растворов*. Под этим понимают растворы, в которых число молей n_1 одного из содержащихся в них веществ чрезвычайно превосходит число молей n_λ всех остальных. Поэтому первое вещество называют растворителем, а последние растворенными веществами, следовательно, между ними существует только количественное различие; но не качественное. Поэтому общее число молей n равно:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_\lambda n_\lambda \approx n_1. \quad (54)$$

Агрегатное состояние раствора здесь, что следует особенно подчеркнуть, совершенно не имеет значения; оно может быть газообразное, жидкое или же твердое.

Если в равновесии между собою находятся несколько растворов или если они соприкасаются с газовой фазой, то мы снабдим вышеуказанные величины еще верхним индексом фазы μ ; в таком случае для каждой фазы должно быть справедливо:

$$n^{(\mu)} = \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\mu)} \approx n_1^{(\mu)}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, \beta), \quad (55)$$

где $n^{(\mu)}$ означает по смыслу общее число молей μ -й фазы, а β есть число фаз.

Особая простота выводов, получающихся при разбавленных растворах, основана на том, что энергию $U^{(\mu)}$ и объем $V^{(\mu)}$ всякого разбавленного раствора можно, согласно Планку, считать линейной функцией величин $n_{\lambda}^{(\mu)}$.

В самом деле, энергия $\frac{U^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)}}$ на моль растворителя зависит — кроме давления и температуры — очевидно, только от отношений $\frac{n_2^{(\mu)}, n_3^{(\mu)}, n_4^{(\mu)}, \dots}{n_1^{(\mu)}}$,

т. е. только от внутреннего свойства раствора; точно так же и объем $V^{(\mu)}$ на 1 моль растворителя; так что мы вообще можем провести для всякого раствора μ разложение выражений $\frac{U^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)}}$ и $\frac{V^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)}}$ в ряд Тейлора следующего вида:

$$\frac{U^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)}} = \sum_{\lambda} U_{\lambda}^{(\mu)} \cdot \left(\frac{n_{\lambda}^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)}}\right) + \sum_{\lambda} \sum_{\rho} U_{\lambda\rho}^{(\mu)} \cdot \left(\frac{n_{\lambda}^{(\mu)} n_{\rho}^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)} n_1^{(\mu)}}\right) + \dots \quad (56)$$

$$\frac{V^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)}} = \sum_{\lambda} V_{\lambda}^{(\mu)} \cdot \left(\frac{n_{\lambda}^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)}}\right) + \sum_{\lambda} \sum_{\rho} V_{\lambda\rho}^{(\mu)} \cdot \left(\frac{n_{\lambda}^{(\mu)} n_{\rho}^{(\mu)}}{n_1^{(\mu)} n_1^{(\mu)}}\right) + \dots \quad (57)$$

Здесь члены $U_{\lambda}^{(\mu)}, V_{\lambda}^{(\mu)}, U_{\lambda\rho}^{(\mu)}, V_{\lambda\rho}^{(\mu)}, \dots$, конечно, не зависят более от $n_{\lambda}^{(\mu)}$, но являются только функциями давления и температуры, которые обуславливаются, разумеется, природой данных веществ. Например $U_1^{(\mu)}$ зависит (кроме T и p) только от природы растворителя, $U_2^{(\mu)}$ — от природы растворителя и природы растворенного вещества с индексом 2 и т. д.; $U_{22}^{(\mu)}$ зависит точно так же от взаимного действия друг на друга молекул растворенного вещества 2 и т. д.

Вследствие малости величин $\frac{n_2^{(\mu)}, n_3^{(\mu)}, \dots}{n_1^{(\mu)}}$ мы можем ограничиться при разбавленных растворах линейными членами ¹ и таким образом получим

¹ В случае недостаточно разведенных растворов, разумеется, необходимо принимать во внимание также члены высшего порядка. Подобную попытку сделал

для энергии U^μ и объема V^μ μ -й фазы следующие выражения:

$$U^{(\mu)} = \sum_{\lambda}^{1, \dots} n_{\lambda}^{(\mu)} U_{\lambda}^{(\mu)}, \quad (58)$$

$$V^{(\mu)} = \sum_{\lambda}^{1, \dots} n_{\lambda}^{(\mu)} V_{\lambda}^{(\mu)}. \quad (59)$$

Этим сразу дано также соответствующее выражение энтропии S^μ этой фазы; потому что согласно общему определению ее

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

и мы имеем здесь:

$$dS^{(\mu)} = \frac{dU^{(\mu)} + p dV^{(\mu)}}{T} = \sum_{\lambda}^{1, \dots} n_{\lambda}^{(\mu)} \frac{dU_{\lambda}^{(\mu)} + p dV_{\lambda}^{(\mu)}}{T}. \quad (60)$$

При этом мы, очевидно, можем воспользоваться величинами

$$\frac{dU_{\lambda}^{(\mu)} + p dV_{\lambda}^{(\mu)}}{T} = dS_{\lambda}^{(\mu)} \quad (61)$$

как определениями для *удельных энтропий* (на моль), которые составлены совершенно аналогично понятиям U_{λ}^{μ} и V_{λ}^{μ} . Согласно уравнениям (61) и (60), имеем далее:

$$dS^{(\mu)} = \sum_{\lambda}^{1, \dots} n_{\lambda}^{(\mu)} \cdot dS_{\lambda}^{(\mu)}$$

или, интегрируя:

$$S^{(\mu)} = \sum_{\lambda}^{1, \dots} n_{\lambda}^{(\mu)} \cdot S_{\lambda}^{(\mu)} + C^{(\mu)} n_{\lambda}^{(\mu)}, \quad (62)$$

где величина C^μ постоянна в отношении T и p , но зависит еще от числа молей n_{λ}^{μ} . Теперь нам следует определить эту зависимость.

Планк решил эту задачу посредством простого, но смелого размышления. Он представил себе систему, доведенную до столь высокой температуры и столь малого давления, что все вещества переходят в состояние идеальных газов, причем величины $n_{\lambda}^{(\mu)}$ должны остаться неизменными. В таком случае S^μ должна стать тождественной с выражением (13) для энтропии смеси идеальных газов и $C^{(\mu)}$ можно определить путем сравнения уравнений (62) и (13).

Ян (Jahn) («Zeitschr. f. phys. Chemie», 37 стр. 490, 1901 и 41, стр. 257, 1902). Ср. также исследования Гернста (Zur Theorie der Lösungen, ibid., 38, стр. 487, 1901).

Прежде чем выполнить процесс, проанализируем его несколько подробнее. Прежде всего надо заметить, что независимыми переменными нашей системы являются p , T и величины $n_\lambda^{(\mu)}$. Следовательно, с математической точки зрения, во всяком случае вполне, допустимо изменять только T и p , оставляя без изменения $n_\lambda^{(\mu)}$, так как каждой из переменных можно придавать произвольное значение.

С другой стороны, этот процесс, безусловно, должен пройти через лабильные состояния, потому что вообще стабильные состояния связаны с изменением $n_\lambda^{(\mu)}$. Следовательно, во всяком случае, мы предпринимаем здесь, ссылаясь на Планка, только мысленный эксперимент. Но это обстоятельство не может служить возражением, так как такие мысленные эксперименты (например, квазистатические процессы) давно узаконены в термодинамике благодаря их плодотворности. Один подобный процесс, который также отчасти проводится через лабильные состояния, мы рассмотрели в конце § 50 (ср. рис. 25), чтобы получить так называемое правило Максвелла для определения давления конденсации. Рассмотренный здесь процесс есть только применение и расширение той же идеи на химические процессы, что правильно отметил Планк. Следовательно, против допустимости таких процессов нельзя сделать принципиального возражения: решает лишь один успех, как повсюду в естествознании.

Перейдем к определению величины $C^{(\mu)}$. Вводя необходимый здесь индекс фазы, находим, согласно уравнению (13), для энтропии смеси идеальных газов следующее уравнение:

$$S^{(\mu)} = \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\mu)} \{ C_p^{(\mu)} \lg T - R \lg p + S_{\lambda}^{0(\mu)} \} - R \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\mu)} \lg k_{\lambda}^{(\mu)}, \quad (63)$$

причем $k_{\lambda}^{(\mu)}$ обозначают концентрации отдельных видов молекул в μ -й фазе, а $S_{\lambda}^{0(\mu)}$ — абсолютные константы (постоянные энтропии).

Сравнение уравнения (62) с уравнением (63) дает следующий результат:

$$C^{(\mu)} = -R \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\mu)} \lg k_{\lambda}^{(\mu)}. \quad (64)$$

Соответственно получаем по уравнению (62) следующее значение для энтропии $S^{(\mu)}$ μ -й фазы:

$$S^{(\mu)} = \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\mu)} \{ S_{\lambda}^{(\mu)} - R \lg k_{\lambda}^{(\mu)} \}. \quad (65)$$

Так как $U^{(\mu)}$ и $S^{(\mu)}$ теперь известны, можем составить изотермически-изобарный потенциал $\Phi^{(\mu)}$ этой фазы:

$$\Phi^{(\mu)} = S^{(\mu)} - \frac{U^{(\mu)} + pV^{(\mu)}}{T} = \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\mu)} \left\{ S_{\lambda}^{(\mu)} - R \lg k_{\lambda}^{(\mu)} - \frac{U_{\lambda}^{(\mu)} + pV_{\lambda}^{(\mu)}}{T} \right\}. \quad (66)$$

Если система состоит из β фаз, например из нескольких растворов, находящихся в равновесии между собою, то общий потенциал Φ получается суммированием по всем $\Phi^{(\mu)}$:

$$\Phi = \sum_{\mu}^{1, \beta} \Phi^{(\mu)} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} n_{\lambda}^{\mu} \left\{ S_{\lambda}^{\mu} - \frac{U_{\lambda}^{\mu} + pV_{\lambda}^{\mu}}{T} - R \lg k_{\lambda}^{\mu} \right\}. \quad (67)$$

Здесь можем еще положить:

$$S_{\lambda}^{\mu} - \frac{U_{\lambda}^{\mu} + pV_{\lambda}^{\mu}}{T} = \Phi_{\lambda}^{\mu},$$

где Φ_{λ}^{μ} представляет потенциал на моль λ -го вида молекул в μ -й фазе. Итак, наконец, общий потенциал будет:

$$\Phi = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} n_{\lambda}^{\mu} \{ \Phi_{\lambda}^{\mu} - R \lg k_{\lambda}^{\mu} \}. \quad (68)$$

Это выражение позволяет составить условия для термически-химического равновесия.

71. Термодинамическое равновесие в растворах; закон действующих масс.

Условие равновесия в системе разбавленных растворов есть, как всегда, уравнение:

$$\delta_{T,p} \Phi = 0.$$

Применяя его к системе разбавленных растворов, получим согласно уравнению (68):

$$\delta_{T,p} \Phi = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \{ \Phi_{\lambda}^{\mu} - R \lg k_{\lambda}^{\mu} \} \delta n_{\lambda}^{\mu} = 0, \quad (69)$$

так как вариация волнистых скобок, как в § 67, исчезает. Здесь видно так же, как в уравнении (18), что дело идет не об абсолютном значении величин δn_{λ}^{μ} , так как правая сторона равна нулю. Следовательно, можно опять умножить на такой множитель h , чтобы величины $h \delta n_{\lambda}^{\mu} = \nu_{\lambda}^{\mu}$ означали изменяющиеся моли, т. е. стали целыми положительными или отрицательными числами. В таком случае можно уравнение (69) переписать так:

$$\sum_{\lambda} \sum_{\mu} \lg [k_{\lambda}^{\mu \nu_{\lambda}^{\mu}}] = \frac{1}{R} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \nu_{\lambda}^{\mu} \Phi_{\lambda}^{\mu} = \lg K_k(T, p), \quad (70)$$

где $\lg K_k(T, p)$ есть сокращенное выражение для правой стороны, зависящей только от этих двух переменных. Переходя от логарифмов к числам и обозначая через $\Pi_{\lambda, \mu}$ произведения по λ и μ , получим:

$$\Pi_{\lambda, \mu} (k_{\lambda}^{\mu \nu_{\lambda}^{\mu}}) = K_k(T, p), \quad (71)$$

вполне аналогичное уравнению (25) и обобщающее его на любое количество фаз. Как там, здесь тоже называют это уравнение *законом действующих масс*; если число фаз равно 1, т. е. если имеем дело с одним и притом газообразным раствором, то это уравнение непосредственно переходит в уравнение (25).

Зависимость $\lg K_k$ от температуры и от давления также подчиняется уравнениям, которые совершенно аналогичны ранее найденным уравнениям (31) и (32) или (32a). Действительно, дифференцируя в уравнении (70) $\lg K_k$ по T при постоянной p , получим сначала:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \nu_{\lambda}^{\mu} \left(\frac{\partial \Phi_{\lambda}^{\mu}}{\partial T}\right)_p,$$

а присоединяя вообще справедливое термодинамическое соотношение [уравнение (72) третьей главы]:

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\lambda}^{\mu}}{\partial T}\right)_p = \frac{U_{\lambda}^{\mu} + p V_{\lambda}^{\mu}}{T^2},$$

получим:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \{\nu_{\lambda}^{\mu} U_{\lambda}^{\mu} + p \nu_{\lambda}^{\mu} V_{\lambda}^{\mu}\}. \quad (72)$$

Но, согласно уравнениям (58) и (59), общая энергия U и общий объем V даны уравнениями:

$$U = \sum_{\mu} U^{\mu} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} n_{\lambda}^{\mu} U_{\lambda}^{\mu},$$

$$V = \sum_{\mu} V^{\mu} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} n_{\lambda}^{\mu} V_{\lambda}^{\mu},$$

откуда, умножая одновременно на множитель h , т. е. отнеся все к числам изменяющихся молей, получим для $\delta_{T,p} U$ и $\delta_{T,p} V$ следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \delta_{T,p} U &= \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \nu_{\lambda}^{\mu} U_{\lambda}^{\mu}, \\ \delta_{T,p} V &= \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \nu_{\lambda}^{\mu} V_{\lambda}^{\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Подставляя это в уравнение (72), получим:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \{\delta_{T,p} U + p \delta_{T,p} V\},$$

а здесь волнистые скобки в правой стороне означают, согласно первому началу термодинамики, сообщенную извне теплоту превращения L , отнесенную к числам ν_{λ}^{μ} . Итак, наконец, имеем:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T}\right)_p = \frac{L}{RT^2}, \quad (74)$$

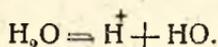
т. е. *изохору реакции вант-Гоффа*.

Совершенно точно так же получим для зависимости от давления следующее уравнение:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\delta V}{RT}, \quad (75)$$

где δV есть полное изменение объема при данном превращении, отнесенное к числам ν_k .

Нам нет надобности входить здесь в рассмотрение общего смысла этого закона, так как все необходимое уже сказано при газообразных системах. Выдвинем здесь только одно следствие, потому что оно имеет принципиальное значение. Возьмем частный случай одной независимой компоненты в смысле Джиббса в одной фазе, например чистую жидкую воду. В таком случае, по правилу фаз, ее поведение зависит от двух переменных T и p . Молекулы воды могут при этом, как уже указано в предыдущей главе, быть как ассоциированными, так и диссоциированными, если только на каждый атом О приходится два атома Н. Так как постоянная K_k закона действующих масс имеет при всех конечных температурах совершенно определенное конечное значение, то концентрации ассоциированных или диссоциированных молекул в строгом смысле также должны быть постоянно отличными от нуля, хотя величина их может быть и очень малой. Следовательно, в термодинамическом смысле вода, в которой имеются только молекулы H_2O , принципиально невозможна; напротив, с одной стороны будут образовываться молекулы $(H_2O)_n$ (ассоциация), а с другой — молекулы будут распадаться на ионы, например молекулы H_2O на ионы Н и НО, согласно уравнению реакции:



Для каждой такой возможной реакции должен быть справедлив закон действующих масс. В случае вышеуказанной диссоциации имеем следующие данные:

$$\left. \begin{array}{l} n_1' \text{ молей } H_2O, \\ n_2' \text{ » ионов } H^+, \\ n_3' \text{ » » } HO, \end{array} \right\}$$

причем $n_2' = n_3'$. Концентрации упомянутых видов молекул будут соответственно:

$$\left. \begin{array}{l} \text{концентрация } H_2O \quad k_1' = \frac{n_1'}{n_1' + n_2' + n_3'}, \\ \text{» } H^+ \quad k_2' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2' + n_3'}, \\ \text{» } HO \quad k_3' = \frac{n_3'}{n_1' + n_2' + n_3'}. \end{array} \right\}$$

Далее, согласно вышеуказанному уравнению реакции, имеем:

$$\left. \begin{array}{l} \nu_1' = -1 \\ \nu_2' = \nu_3' = +1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} (1 \text{ моль диссоциированной } H_2O), \\ (\text{образование по 1 молю } H^+ \text{ и } HO). \end{array}$$

Соответственно этому закон действующих масс (71) дает выражение:

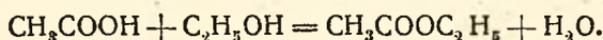
$$\frac{k_2' k_3'}{k_1'} = K_k(T, p), \quad (76)$$

или, так как $n_2' = n_3'$ или $k_2' = k_3'$, более простое уравнение:

$$\frac{k_2'^2}{k_1'} = K_k(T, p).$$

Степень диссоциации, т. е. отношение числа диссоциированных молей к общему числу их, можно измерить посредством электропроводности. Поэтому измерением электропроводности чистой воды можно проверить тот вывод термодинамики, что часть молекул постоянно диссоциирована (хотя и малая часть); это было выполнено, например, Кольтраушем и Гейдвейллером (Heydweiller). В самом деле, оказалось, что и самая чистая вода обладает электропроводностью, хотя и очень малой. Термодинамический вывод подтвержден также количественно, причем зависимость величин $K_k(T, p)$ в уравнении (76) от температуры вполне соответствует выводу теории.

Заметим еще в историческом отношении, что первый точный пример для закона действующих масс в жидких системах был найден¹ Бертло и Пейан де-сен-Жиллем (Péan de St Gilles) при получении эфира по формуле:



Уравнение (71) закона действующих масс охватывает случай изменения агрегатного состояния химически однородного вещества (возгонка, испарение, плавление и т. д.); мы уже изложили по существу то же самое в § 66, хотя с несколько иной точки зрения. В этом случае мы имеем один компонент Джиббса ($\alpha = 1$) в двух фазах ($\beta = 2$), так что, согласно правилу фаз, все поведение системы зависит только от T . Концентрация k_1' жидкой воды и k_2' паровой—обе равны единице; мы имеем дело с предельным случаем бесконечного разбавления, так как имеются только молекулы растворителя. Далее, $\nu_1' = -1$ и $\nu_1'' = +1$ (1 моль жидкой воды испаряется, 1 моль пара образуется). Соответственно этому левая сторона уравнения (70), т. е. закона действующих масс в логарифмической форме, будет нулем, и мы получим следующее условие равновесия:

$$0 = -\Phi_1' + \Phi_1'' \equiv \lg K_k(T, p), \quad (77)$$

т. е. частный случай нашего прежнего положения, что удельные потенциалы каждого компонента во всех фазах должны быть равны. Так как $(\Phi_1'' - \Phi_1')$, согласно общей теории, зависит только от T и p , то уравнение (77) представляет соотношение между давлением пара p и температурой испарения T , т. е. кривую испарения на поверхности Tp . Количественно мы также находим наши прежние результаты, именно

¹ Ср. W. Herz, Leitfaden der theor. Chemie, стр. 165 и сл., 1912.

уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Действительно, при составлении полного дифференциала от $\lg K_k(T, p)$, он согласно уравнению (77) исчезает:

$$\left(\frac{\partial \lg K}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \lg K}{\partial p}\right)_T dp = 0.$$

Пользуясь при этом уравнениями (74) и (75), тотчас получим:

$$\frac{L}{RT^2} dT - \frac{\delta V}{RT} dp = 0,$$

или

$$L = T \frac{dp}{dT} \delta V,$$

т. е. уравнение Клаузиуса-Клапейрона, которое здесь отнесено к молю. Конечно, уравнение (70) или (71) *гораздо шире*; мы можем, например, применить его к случаю, когда рассматриваемое вещество имеет в одной фазе иной молекулярный вес (например, вследствие ассоциации), чем другой.

В том случае, когда наряду с жидкими фазами растворов имеются еще и твердые фазы, опять входят в силу соображения, изложенные в § 69. В этих неоднородных системах закон действующих масс также справедлив, если только считать концентрации твердых тел постоянными (при данных T и p). Относительно подробностей следует указать на руководства по термохимии.

72. Повышение точки кипения, понижение точки замерзания, упругость пара и осмотическое давление разбавленных растворов.

Перейдем теперь к дополнению полученных в предыдущей главе результатов относительно изменений точки кипения и точки замерзания, упругости пара и осмотического давления растворов в свете нашей новой углубленной постановки задачи (§ 69).

Итак, рассмотрим опять случай раствора нелетучей соли, находящейся в равновесии с одной фазой (твердой или парообразной) чистого растворителя. Нижний индекс 1 относится, как всегда, к растворителю, нижний индекс 2 — к растворенному веществу. Один верхний штрих означает жидкий раствор, два штриха — твердую или газообразную фазу чистого растворителя.

В таком случае можно вообще различать четыре массы: M_1' , M_1'' , M_2' , M_2'' , из которых, согласно вышеприведенному предположению, $M_2'' = 0$. Далее, имеем постоянные:

$$\left. \begin{aligned} M_1 &= M_1' + M_1'', \\ M_2 &= M_2', \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

так как массы растворителя (M_1) и растворенного вещества (M_2), конечно, не могут изменяться.

Следовательно:

$$\left. \begin{aligned} \delta M_1' + \delta M_1'' &= 0, \\ \delta M_2' &= \delta M_2'' = 0. \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

Массам M_λ'' соответствуют следующие числа молей n_λ'' :

$$\left. \begin{aligned} M_1' &= m_1 n_1', \\ M_1'' &= m_1 n_1'', \\ M_2' &= m_2 n_2', \\ M_2'' &= 0 = m_2 n_2'', \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

где m_1 и m_2 обозначают молекулярные веса растворителя и растворенного вещества¹.

Отсюда, согласно уравнению (79), имеем:

$$\left. \begin{aligned} \delta n_1' + \delta n_1'' &= 0, \\ \delta n_2' &= \delta n_2'' = 0, \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

или, переходя путем умножения на множитель h к числам молей ν_λ'' :

$$\left. \begin{aligned} \nu_1' + \nu_1'' &= 0, \\ \nu_2' &= \nu_2'' = 0. \end{aligned} \right\} \quad (82)$$

Далее, имеем следующие концентрации:

$$\left. \begin{aligned} k_1' &= \frac{n_1'}{n_1' + n_2'} = \text{концентрация растворителя в растворе,} \\ k_2' &= \frac{n_2'}{n_1' + n_2'} = \text{» растворенного вещества в растворе,} \\ k_1'' &= \frac{n_1''}{n_1''} = 1 = \text{» растворителя во 2-й фазе,} \\ k_2'' &= 0 = \text{» растворенного вещества во 2-й фазе.} \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Наконец, имеем четыре соответствующих вычисленных на 1 моль потенциала: Φ_1' , Φ_1'' , Φ_2' , Φ_2'' . Прилагая к нашему случаю ($\alpha = 2$, $\beta = 2$) условие равновесия (70), тотчас получим еще общее уравнение:

$$\lg(k_1^{\nu_1'} \cdot k_1^{\nu_1''} \cdot k_2^{\nu_2'} \cdot k_2^{\nu_2''}) = \frac{1}{R} (\nu_1' \Phi_1' + \nu_1'' \Phi_1'' + \nu_2' \Phi_2' + \nu_2'' \Phi_2'') = \lg K_k(T, p),$$

а это, принимая во внимание частные предположения, будет согласно уравнениям (82) и (83):

$$\lg(k_1^{\nu_1'}) = \frac{1}{R} (\nu_1' \Phi_1' + \nu_1'' \Phi_1'') = \lg K_k(T, p).$$

¹ Здесь молекулярные веса в обеих фазах для простоты приняты тождественными. Но вычисление можно провести также при более общем предположении, что вследствие ассоциации или диссоциации молекулярные веса в обеих фазах различны.

Если 1 моль растворителя переходит из раствора во 2-ю фазу, то $\nu_1' = -1$, $\nu_1'' = +1$, и, как окончательное условие, получим:

$$\lg\left(\frac{1}{k_1'}\right) = \frac{1}{R}(-\Phi_1' + \Phi_1'') = \lg K_k(L, p). \quad (84)$$

Подставляя, наконец, еще значение величины k_1' , согласно уравнению (83), получим:

$$\lg\left(1 + \frac{n_2'}{n_1'}\right) = \frac{1}{R}(\Phi_1'' - \Phi_1') = \lg K_k(T, p). \quad (85)$$

Здесь $\left(\frac{n_2'}{n_1'}\right)$, согласно предположению о разбавленных растворах, есть очень малое число, и следовательно, имеем приближенно:

$$\frac{n_2'}{n_1'} = \frac{1}{R}(\Phi_1'' - \Phi_1') = \lg K_k(T_0, p). \quad (86)$$

Для *чистого растворителя* (т. е. $n_2' = 0$) получилось бы, конечно, опять условие (77):

$$0 = \lg K_k(T_0, p). \quad (87)$$

Здесь теперь мы должны для более точного отличия писать T_0 , так как в чистом растворителе ($n_2' = 0$) тому же самому давлению p соответствует иная температура превращения T_0 , чем в растворе ($n_2' \neq 0$). Последнюю температуру будем обозначать, как раньше, T . Вычитая уравнение (87) из уравнения (86), получим:

$$\lg K_k(T, p) - \lg K_k(T_0, p) = \frac{n_2'}{n_1'},$$

или, разложив в ряд Тейлора, имеем:

$$\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T}\right)_{T=T_0, p} \cdot (T - T_0) = \frac{n_2'}{n_1'}.$$

Подставляя сюда, согласно уравнению (4), значение для $\left(\frac{\partial \lg K_k}{\partial T}\right)_{T=T_0}$, получим:

$$\frac{L}{RT_0^2} (T - T_0) = \frac{n_2'}{n_1'},$$

или

$$T - T_0 = \left(\frac{n_2'}{n_1'}\right) \frac{RT_0^2}{L}. \quad (88)$$

Припомним, что в уравнении (106) главы пятой мы пользовались несколько иным определением концентрации раствора, а именно:

$$k = \frac{M_2'}{M_1'} = \frac{\text{масса растворенного вещества}}{\text{масса растворителя}}.$$

Здесь, согласно уравнению (80), можно для этой концентрации положить:

$$k = \frac{m_2 n_2'}{m_1 n_1'}, \quad (89)$$

и можно уравнение (88) переписать так:

$$T - T_0 = \frac{m_1}{m_2} \frac{RT_0^2}{L} k. \quad (90)$$

Принимая здесь во внимание, что L есть теплота испарения или теплота плавления на моль и, следовательно, связана с l , теплотой испарения или плавления на 1 г следующим уравнением:

$$L = m_1 l,$$

можем привести уравнение (90) также в такой вид:

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{m_2 l} k. \quad (91)$$

Это уравнение, выведенное впервые вант-Гоффом, содержит найденный Раулем экспериментальным путем закон повышения точки кипения или понижения точки замерзания:

Изменение температуры пропорционально концентрации и при том же самом растворителе обратно пропорционально молекулярному весу растворенного вещества.

На этом основаны известные, выработанные Бекманом (Beckmann) способы определения молекулярного веса посредством определения изменения точки кипения или точки замерзания.

Проведем численное вычисление для воды. Подставляя для k значение из уравнения (89), получим вместо уравнения (91) следующее:

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{lm_2} \frac{m_2 n_2'}{m_1 n_1'} = \frac{RT_0^2}{(m_1 n_1') l} n_2'.$$

$(m_1 n_1')$, очевидно, есть количество M_1' растворителя, которое мы, следуя обычаю, примем в 1000 г. Теплота испарения воды l есть 539 кал при $T = 373^\circ$ абс., теплота плавления равна -80 кал при $T = 273^\circ$ абс.

Таким образом, выражая R в $\frac{\text{кал}}{\text{град}}$, находим:

$$\text{повышение точки кипения: } T - T_0 = \frac{2 \cdot 373^2}{1000 \cdot 539} n_2' = +0,51^\circ n_2', \quad (92)$$

$$\text{понижение точки замерзания: } T - T_0 = -\frac{2 \cdot 273^2}{1000 \cdot 80} n_2' = -1,85^\circ n_2'. \quad (93)$$

Если растворены несколько веществ (n_2', n_3', \dots), то на место уравнений (92) и (93) вступают следующие уравнения:

$$T - T_0 = +0,51^\circ (n_2' + n_3' + \dots), \quad (92a)$$

$$T - T_0 = -1,85^\circ (n_2' + n_3' + \dots). \quad (93a)$$

Вернемся теперь к общей формуле (91). Что изменение температуры пропорционально концентрации k , мы вывели уже раньше в § 61 гл. V в уравнении (121); но тогда оставался неопределенным множитель пропорциональности. Тогда мы нашли:

$$T - T_0 = \frac{T_0^2}{l} \phi k, \quad (94)$$

причем та же самая величина ϕ встречалась как при изменении упругости пара, так и при осмотическом давлении. Сравнение уравнения (91) с прежней формулой (94) позволяет определить эту величину ϕ и этим дает также вполне определенные значения для упругости пара раствора и для его осмотического давления. Находим:

$$\phi = \frac{R}{m_2}, \quad (95)$$

и следовательно, для относительного изменения упругости пара, согласно уравнению (119) гл. V имеем:

$$\frac{p - p_0}{p} = - \frac{m_1}{R} \frac{R}{m_2} k = - \frac{n_2'}{n_1'}, \quad (96)$$

равно как и для осмотического давления, согласно уравнению (135) гл. V:

$$P = \frac{T k R}{v_k m_2} = \frac{RT}{(m_1 n_1' v_k)} n_2' = \frac{RT}{V'} n_2', \quad (97)$$

так как $(m_1 n_1' v_k)$ очень приближенно равно объему V' раствора.

В обоих уравнениях (96) и (97) предполагается, что растворено только одно вещество. Если их несколько, на место обоих указанных уравнений вступают следующие:

$$\frac{p - p_0}{p} = - \frac{n_2' + n_3' + \dots}{n_1'} = - \frac{1}{n_1'} \sum_{\lambda}^{2, \dots} n_{\lambda}', \quad (98)$$

$$P = \frac{RT}{V'} (n_2' + n_3' + \dots) = \frac{RT}{V'} \sum_{\lambda}^{2, \dots} n_{\lambda}'. \quad (99)$$

Обе формулы выведены впервые вант-Гоффом другим способом. Особо интереса заслуживает уравнение (99), уравнение состояния осмотического давления. Узнаем, например, сравнивая его с уравнением (9) этой главы, что уравнение (99) имеет точно такую же форму, как уравнение идеального газа. Этот результат имеет основное значение: он показывает, что молекулы разбавленного раствора ведут себя точно так же, как молекулы идеального газа, причем объем газа заменен объемом V' раствора. Легко видеть также, что здесь справедлив закон Дальтона

о сложении парциальных давлений, потому что можем написать уравнение (99) так:

$$P = p_1 + p_2 + \dots = \sum_{\lambda} p_{\lambda},$$

где p_{λ} определяется уравнением:

$$p_{\lambda} = \frac{RT}{V'} n_{\lambda}', \quad (\lambda = 2, 3, \dots).$$

Следовательно, осмотическое давление раствора равно сумме осмотических парциальных давлений отдельных растворенных веществ.

Вышеприведенные результаты обычно выводятся при помощи кинетических соображений.

Поэтому особенно замечательно, что примененным здесь способом Планка достигается тот же самый вывод, без малейшего обращения к таким специальным соображениям.

73. Закон распределения Нернста.

Из разнообразных применений уравнений (70) и (71) мы обсудим еще только случай, имеющий значение для химической лабораторной практики, а именно распределение растворенного вещества между двумя соприкасающимися, но не смешивающимися растворами. Ясно, что равновесие может существовать только при совершенно определенной концентрации обоих растворов, и дело идет именно об определении данной закономерности.

Число α независимых компонентов Джиббса здесь равно 3, число фаз $\beta = 2$. Однако общность задачи ограничивается тем, что оба растворителя, имеющие нижние индексы 1 и 2, не могут смешиваться. Из встречающихся в общей задаче $\alpha = 3$, $\beta = 2$ шести масс M_1' , M_1'' , M_2' , M_2'' , M_3' , M_3'' здесь остаются только четыре, так как M_1'' , масса первого растворителя во второй фазе, и M_2' , масса второго растворителя в первой фазе, обе равны нулю. Вследствие неизменяемости масс компонентов M_1 , M_2 , M_3 имеем следующие внешние условия:

$$\left. \begin{aligned} M_1 &= M_1'; & M_1'' &= 0; \\ M_2 &= M_2'; & M_2'' &= 0; \\ M_3 &= M_3' + M_3''; \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

и соответственно для всякого происходящего в системе изменения справедливы условия:

$$\left. \begin{aligned} \delta M_1' &= \delta M_1'' = 0, \\ \delta M_2' &= \delta M_2'' = 0, \\ \delta M_3' + \delta M_3'' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

Далее, имеем следующие 6 концентраций k_{λ}^{μ} :

$$\left. \begin{aligned} k_1' &= \frac{n_1'}{n_1' + n_3'} = && (1\text{-й растворитель в 1-й фазе}), \\ k_1'' &= \frac{n_1''}{n_2'' + n_3''} = 0 = && (1\text{-й } \gg \text{ во 2-й } \gg), \\ k_2' &= \frac{n_2'}{n_1' + n_3'} = 0 = && (2\text{-й } \gg \text{ в 1-й } \gg), \\ k_2'' &= \frac{n_2''}{n_2'' + n_3''} = && (2\text{-й } \gg \text{ во 2-й } \gg), \\ k_3' &= \frac{n_3'}{n_1' + n_3'} = && (\text{растворенное вещество в 1-й } \gg), \\ k_3'' &= \frac{n_3''}{n_2'' + n_3''} = && \gg \gg \text{ во 2-й } \gg). \end{aligned} \right\} (102)$$

Обозначим молекулярные веса обоих растворителей через m_1 и m_2 , а молекулярный вес растворенного вещества через m_3' или m_3'' ; при этом мы оставляем открытым вопрос, не различен ли он в обоих растворах вследствие ассоциации или диссоциации молекул. Таким образом получим для числа молей соответственно следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} m_1 n_1' &= M_1'; & m_1 n_1'' &= M_1'' = 0; \\ m_2 n_2' &= 0; & m_2 n_2'' &= M_2''; \\ m_3' n_3' &= M_3'; & m_3'' n_3'' &= M_3''. \end{aligned} \right\} (103)$$

Отсюда, в связи с уравнением (101), получим для изменений δn_{λ}^{μ} числа молей следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} \delta n_1' &= \delta n_1'' = \delta n_3' = \delta n_3'' = 0, \\ m_3' \delta n_3' &= m_3'' \delta n_3'' = 0, \end{aligned} \right\}$$

или, умножая все уравнения на множитель h для перехода к числам ν_{λ}^{μ} , имеем:

$$\left. \begin{aligned} \nu_1' &= \nu_1'' = \nu_2' = \nu_2'' = 0, \\ m_3' \nu_3' + m_3'' \nu_3'' &= 0. \end{aligned} \right\} (104)$$

При этих условиях получим из уравнения (71), как условие равновесия для обоих наших растворов, следующее уравнение:

$$k_3'^{\nu_3'} \cdot k_3''^{\nu_3''} = K_k(T, p). \quad (105)$$

Если перевести 1 моль растворенного вещества из первого растворителя во второй, то имеем $\nu_3' = -1$, и следовательно, согласно уравнению (104), $\nu_3'' = \frac{m_3'}{m_3''}$, так что условие (105) упрощается следующим образом:

$$\frac{k_3''^{\frac{m_3'}{m_3''}}}{k_3'} = K_k(T, p). \quad (106)$$

Это уравнение содержит решение поставленной задачи в совершенно общем виде: определенная функция концентраций растворенного вещества имеет при постоянной температуре T и постоянном давлении p определенное постоянное значение; уравнение (106) представляет в некотором смысле обобщение простого закона действующих масс при одной фазе, что, впрочем, ясно из способа получения этого уравнения.

Уравнение (106), названное «законом распределения» и обоснованное термодинамически Нернстом, становится особенно простым, когда молекулярные веса m_3' и m_3'' в обоих растворах равны. В таком случае имеем просто:

$$\frac{k_3''}{k_3'} = K_k(T, p), \quad (107)$$

т. е. отношение концентраций растворенного вещества в обоих растворах имеет постоянное значение (при неизменных T и p), которое называется коэффициентом распределения.

Следует заметить при этом, что совсем нет надобности всегда иметь в виду жидкий растворитель; закон распределения в такой же мере справедлив и для двух газообразных и двух твердых растворов, а также для двух растворов того же самого растворенного вещества в различных агрегатных состояниях.

В химической литературе при исследованиях, касающихся закона распределения, иначе определяют концентрации, а именно как отношение массы растворенного вещества к объему раствора, т. е. как массу растворенного вещества в единице объема раствора. Эти так называемые *объемные концентрации*, которые находятся в простом отношении с нашими концентрациями k_λ , мы обозначим горизонтальной чертой над ними, следовательно, будем писать вообще \bar{k}_λ . Конечно, для этих объемных концентраций также справедливо положение, что при равновесии их отношение постоянно; само собой разумеется, что постоянная \bar{K} здесь другая, чем прежде. Во всяком случае, можем вместо уравнения (107) написать так:

$$\frac{\bar{k}_3''}{\bar{k}_3'} = \bar{K}_k(T, p). \quad (107a)$$

В виде примера может служить распределение H_2O_2 (перекись водорода) между амиловым алкоголем (1-й растворитель) и водой (2-й растворитель). Кальвер (Calvert) нашел следующие числа, причем объемные концентрации приведены в миллимолях на литр.

\bar{k}_3''	\bar{k}_3'	\bar{k}_k
94,4	13,4	7,01
193,5	28,0	6,91
296,5	41,9	7,08
460,0	65,0	7,08
670,0	94,5	7,09
911,0	130,0	7,01

Видно полное постоянство коэффициента распределения.

Выясним еще вкратце значение закона распределения для лабораторной практики¹.

Пусть в 1 л водного раствора растворены $N = 100$ г вещества, которое должно быть возможно полное переведено в 1 л эфира. Коэффициент распределения эфир: вода равен 2. Сольем вместе весь литр эфира с водным раствором и встряхнем для быстрого достижения равновесия; в таком случае вполне определенное количество граммов растворенного вещества поступает в эфир; это количество мы можем обозначить через x .

Тогда в водном растворе остается $(N - x)$ г, а объемные концентрации будут соответственно следующие:

$$\bar{k}_3' = \frac{N-x}{1000}, \quad \bar{k}_3'' = \frac{x}{1000},$$

так что, согласно закону распределения, будет:

$$\frac{\bar{k}_3'}{\bar{k}_3''} = \frac{1}{2},$$

или

$$N - x = \frac{x}{2}, \quad \text{т. е.} \quad x = \frac{2}{3}N.$$

Следовательно, при встряхивании в эфир переходят 66,66... г. Но соответственно закону распределения можно получить гораздо больший выход, встряхивая водный раствор поочередно с небольшими количествами эфира, например два раза по 500 см³.

В таком случае дело обстоит следующим образом: при первом встряхивании переходит опять-таки x граммов, так что концентрации будут следующие:

$$\bar{k}_3' = \frac{N-x}{1000}, \quad \bar{k}_3'' = \frac{x}{500},$$

следовательно, согласно закону распределения, имеем:

$$\frac{N-x}{2x} = \frac{1}{2}, \quad \text{откуда} \quad x = \frac{N}{2},$$

т. е. при первом встряхивании в эфир переходят 50 г растворенного вещества, а 50 г остаются в воде. При вторичном встряхивании ее с 500 см³ чистого эфира в него переходит опять половина, следовательно, 25 г, так что всего в эфир будет переведено 75 г, против 66,66 г предыдущего опыта. Этот прием можно, конечно, еще улучшить; при 10-кратном

¹ Ср. монографию W. Herz, Der Verteilungssatz, i. d. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, 15, Stuttgart, 1909. bei F. Enke.

встряхивании каждый раз с 100 г эфира выход составляет 83,86 г. Практика вполне подтверждает эти указания; раствор всегда встряхивают несколько раз с малыми количествами второго растворителя, который, кроме того, выбирают так, чтобы коэффициент распределения был возможно большим по отношению к первому растворителю.

Как упомянуто, согласно уравнению (106), наступают более сложные соотношения, если молекулярный вес растворенного вещества не тот же самый в обоих растворителях. Здесь закон распределения также вполне подтверждается.

За более подробными указаниями отсылаем читателя к цитированной монографии В. Герца (W. Herz), в которой находится также очень полный указатель экспериментально определенных коэффициентов распределения.

Химическое сродство и тепловая теорема Нернста.

74. Проблема химического сродства.

В последние два десятилетия к обоим началам термодинамики присоединилось еще одно положение, которым мы обязаны Нернсту. Оно тесно связано с вопросом, долгое время вызывавшим многочисленные споры: именно с вопросом об измерении *химического сродства*. Так как этот вопрос независимо от тепловой теоремы Нернста представляет в термодинамическом отношении значительный интерес, мы рассмотрим его несколько подробнее и присоединим к нему формулировку теоремы Нернста. Так произошло и историческое развитие этого нового принципа теории теплоты.

Химическое сродство в чисто качественном отношении означает более или менее значительное «родство», т. е. более или менее значительное стремление двух веществ образовать соединение. Однако это неопределенное понятие мало пригодно; напротив, следует искать количественное мерило сродства. Можно было бы, например, пытаться подходящими внешними силами уравнивать химические силы двух веществ, стремящихся вступить в соединение под влиянием именно этого сродства. Эту внешнюю силу, препятствующую образованию соединения, можно было бы считать мерилом сродства. Между тем этот простой путь вообще несбыточен, и наука проделала сначала значительный окольный путь, прежде чем вант-Гоффом¹ было достигнуто удовлетворительное решение этой задачи в 1883 г.

Если заставить реакцию происходить в бомбе Бергло, т. е. без производства внешней работы, то, согласно первому началу теории теплоты, убыль внутренней энергии $U_1 - U_2 = -Q = +Q'$, т. е. равна *тепловому эффекту* процесса. Исходя из соображения, что чем больше химические силы, тем больше также должна быть производимая ими работа, Ю. Томсен и М. Бергло высказали в 1854 и 1868 гг. принцип, что *тепловой эффект происходящего (без изменения объема) процесса есть мерило сродства изменяющихся при этом веществ*.

Насколько правдоподобно сначала звучит это определение, настолько же непрактично оказалось оно при ближайшей проверке. В самом деле, пришлось бы допустить, что когда действительно происходит реакция, то работу производят именно химические силы, т. е. происходит положительный тепловой эффект ($Q' > 0$), т. е. следовало бы ожидать, что *всякая происходящая сама собою химическая реакция есть экзотермический процесс*.

¹ Etudes de Dynamique chimique, 1883, стр. 177 и сл.

Это в самом деле имеет место очень часто, и именно при низких температурах, но отнюдь не исключительно; напротив, существуют также реакции, протекающие *эндотермически*, т. е. с отрицательным тепловым эффектом. Примером этого может служить всякая реакция, которая ведет к состоянию равновесия (что мы рассматривали в предыдущей главе о законе действующих масс); если такая реакция происходит в одном направлении с положительным тепловым эффектом, то при обратном течении она является эндотермической.

Если бы мы хотели сохранить определение Томсена-Бертло, — что само по себе было бы вполне возможно, — то следовало бы или принять, что при эндотермических реакциях работа производится *против* химических сил, — но это не вяжется с представлением, что при происходящем само собою соединении действуют «силы сродства»; или же следовало бы в каждом случае вводить предположения *ad hoc*. И то и другое ведет к построениям неудовлетворительным из-за своей искусственности.

Поэтому вант-Гофф высказал следующее предложение. Проводим реакцию *изотермически (любым) обратимым путем*. В таком случае уменьшение свободной энергии F как раз равно максимальной работе A'_m , которую можно получить посредством этого процесса. Далее, оно зависит только от начального и конечного состояний и, следовательно, характерно для реакции. *Эта максимально получаемая при реакции работа (исчисленная, например, на один моль, на единицу массы, на единицу концентрации и т. д.), за вычетом работы, произведенной внешними силами при некотором изменении объема, должна быть принята мерилом сродства.*

Это, очевидно, приводит к тому, чтобы измерять сродство не по уменьшению внутренней энергии U , но по уменьшению свободной энергии F .

Если принять это определение, то тотчас получается связь между химическим сродством и тепловым эффектом Q . Обозначая в дальнейшем сродство (равное максимальной работе) просто через A' (или относя на единицу массы, через a'), имеем формулированное уже в уравнении (68) третьей главы следующее уравнение:

$$A' = (U_1 - U_2) + T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_v; \quad (1)$$

или, вводя вместо $U_1 - U_2$ тепловой эффект (при постоянном объеме) Q' , получим обычное в химической литературе начертание так называемого уравнения Гельмгольца:

$$A' = Q' + T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_v. \quad (2)$$

Из этого прежде всего следует, что величины Q' и A' вообще отличаются друг от друга, так как вообще будет $\left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_v \neq 0$, а именно может быть $A' > Q'$ и $A' < Q'$. Равенство величин A' и Q' может, не говоря об особых областях, наступить только тогда, когда A' не зависит от температуры. Далее, при точке абсолютного нуля также будет $A' = Q'$, если $\left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_v$ не будет бесконечно-большой первого или высшего

порядка. В особенности же из уравнения (2) ясно, что при отрицательной величине Q' (эндотермический процесс) возможен случай $A' > 0$; это соответствует нашему представлению, что химические силы производят работу также и при эндотермических реакциях.

Уравнение (2) представляет дифференциальное уравнение для сродства A' , интегрирование которого до известной степени позволяет определить A' ; конечно, при этом неизбежно появляется неизвестная постоянная интегрирования. К этому вопросу мы еще вернемся.

Уясним себе сначала на некоторых примерах определение вант-Гоффа. Спросим, например, о сродстве, с каким 1 моль ромбической серы превращается при температуре T в моноклиническую серу. С этой целью мы должны превратить ромбическую серу в моноклиническую обратимым путем. Это можно выполнить следующим образом. При температуре T ромбическая сера $S_{ромб}$ имеет давление возгонки $p_{ромб}$; сообщая обратимым путем теплоту, возгоняем ромбическую серу, т. е. переводим ее в пар серы при давлении $p_{ромб}$. При этом будет получена работа $p_{ромб} V' = A_1'$, где V' есть объем 1 моля пара серы при температуре T и давлении $p_{ромб}$; следовательно, согласно газовому закону, $A_1' = RT$. Теперь расширим пар серы изотермически и обратимо, пока давление не достигнет значения $p_{мон}$, т. е. давления возгонки моноклинической серы. При этом получим работу:

$$A_2' = \int_{p_{ромб}}^{p_{мон}} p dV = -RT \int_{p_{ромб}}^{p_{мон}} \frac{dp}{p} = +RT \lg \frac{p_{ромб}}{p_{мон}},$$

причем, конечно, опять считаем справедливым газовый закон. Наконец, конденсируем пар серы при постоянном давлении возгонки $p_{мон}$ в моноклиническую серу, причем будет получена работа $A_3' = -p_{мон} V'' = -RT$, так как теперь происходит сжатие. Теперь мы достигли требуемого конечного состояния; моль ромбической серы превратился при предписанной температуре в моноклиническую серу. Правда, при этом осталось небольшое изменение объема, так как ромбическая сера имеет иную плотность, чем моноклиническая, но эта разность столь ничтожна, что мы можем пренебречь количеством работы, которую следовало бы произвести для устранения этого изменения объема. Итак, вся полученная работа следующая:

$$A' = A_1' + A_2' + A_3' = RT + RT \lg \frac{p_{ромб}}{p_{мон}} - RT = RT \lg \frac{p_{ромб}}{p_{мон}}.$$

Следовательно, сродство на моль серы при превращении ее из ромбической в моноклиническую есть:

$$A' = RT \lg \frac{p_{ромб}}{p_{мон}}; \quad (3)$$

если m есть молекулярный вес серы, то при вычислении на единицу массы имеем:

$$a' = \frac{RT}{m} \lg \frac{p_{ромб}}{p_{мон}}. \quad (3a)$$

Указанный здесь способ был бы в случае серы невыполним, так как при данных температурах разность давлений возгонки слишком мала, чтобы ее можно было измерить. Но в таких случаях можно воспользоваться родственным способом: обратимо растворить упомянутые вещества (здесь оба видоизменения серы) в растворителе и для вычисления максимальной работы использовать осмотическое давление вместо давления возгонки. Вычисление выполняется, как приведено выше, и его можно предоставить читателю. Обозначая концентрации насыщения обоих видоизменений серы через $k_{ромб}$ и $k_{мон}$ ¹, получим совершенно аналогичные уравнения (3) или (3а) следующие формулы:

$$\left. \begin{aligned} A' &= RT \lg \left(\frac{k_{ромб}}{k_{мон}} \right), \\ \text{или на единицу массы:} \\ a' &= \frac{RT}{m} \lg \left(\frac{k_{ромб}}{k_{мон}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (3b)$$

Этим способом Брэнстедт² мог непосредственно определить сродство превращения. Из уравнения (3b) видно прежде всего непосредственное следствие нашего рассуждения: отношение концентраций насыщения $\frac{k_{мон}}{k_{ромб}}$ должно быть одинаково во всех растворителях, так как сродство превращения, разумеется, не может зависеть от растворителя. В самом деле, Брэнстедт нашел, например, при 20°C, что:

$$\left. \begin{aligned} \text{в бензоле:} & \quad \frac{k_{мон}}{k_{ромб}} = 1,27 \\ \text{в эфире:} & \quad \gg = 1,28 \\ \text{в бромистом этиле:} & \quad \gg = 1,28 \\ \text{в алкоголе:} & \quad \gg = 1,30 \end{aligned} \right\} \text{ следовательно, в среднем: } 1,28.$$

Затем при вычислении в калориях, т. е. полагая $R = 1,98 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$, сродство превращения A' ромбической серы при 25°C (причем моноклиническое видоизменение, как известно, не стабильно) равно:

$$A' = -1,98 (273 + 25) \lg 1,28 = -146 \frac{\text{кал}}{\text{моль}},$$

Наоборот, сродство моноклинической серы к превращению в ромбическую, конечно, равно тому же самому значению, только со знаком плюс, следовательно, равно $+146 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$. Так как сера при указанных условиях восьмиатомна, то ее молекулярный вес можно принять равным восьмикратному атомному весу, т. е. равным $32,03 \cdot 8 = 256,24$. Поэтому для сродства на 1 г получается следующее значение:

$$a' = -0,569 \frac{\text{кал}}{\text{град}},$$

¹ Под концентрацией здесь следует понимать, как принято в химической литературе, число молей растворенного вещества в единице объема растворителя, например в 1 л; следовательно, это есть так называемая «объемная концентрация», которую мы ввели в заключении § 73.

² Brönstedt, «Zeitschr. f. phys. Chem.», 55, стр. 371, 1906.

или, при обратной реакции, с обратным знаком. Как можно видеть из формулы (3), сродство в этом случае пропорционально массе изменяющегося вещества; если бы изменялась, например, часть $d\xi$ моля, то получаемая максимальная работа имела бы, согласно уравнению (3), следующее значение:

$$A' d\xi = RT d\xi \lg \frac{p_{ромб}}{p_{мон}} = RT d\xi \lg \frac{k_{ромб}}{k_{мон}}.$$

Это важно, потому что можно присоединить к этому следующее замечание. Указанное здесь выражение работы имеет вид Qdq , известный нам из механики; q при этом есть некоторая координата системы в общем смысле Лагранжа, а соответственно этому Q есть относящаяся сюда общая компонента сил. Из этого видим, что сродство A' есть сила в смысле обобщенной силы Лагранжа, если принять количество ξ измененного вещества за координату, как мы сделали, например, в § 50 при изучении испарения. Поэтому неточно называть A' просто «работой»; это — работа на один моль или на единицу массы или на единицу концентрации и т. д., что, однако, отнюдь не противоречит понятию о ней как об общем компоненте сил. Это замечание, которое мы здесь отнесли к частному примеру, справедливо, как легко видеть, для всех случаев.

Из выражений (3) или (3а) для сродства серы относительно превращения ромбической фазы в моноклиническую, мы можем извлечь дальнейшие заключения; эти заключения, так же как последнее замечание, можно обобщить на все остальные случаи.

Согласно нашим соображениям, ромбическая сера при абсолютной температуре $273^\circ + 95,5^\circ = 368,5^\circ$ абс. находится в равновесии с моноклинической; при этой температуре $p_{ромб} = p_{мон}$ (и $k_{ромб} = k_{мон}$) и, следовательно, согласно уравнениям (3) и (3б), сродство A' равно нулю. Это как раз то, чего мы должны ожидать: при этой температуре не имеется тенденции к превращению. Ниже этой температуры ромбическое видоизменение стабильно, т. е. моноклиническая сера будет под влиянием химических сил сродства сама собою превращаться в ромбическую, но не наоборот; следовательно, сродство превращения из ромбической серы в моноклиническую должно быть отрицательным. Это соответствует тому обстоятельству, которое можно видеть из диаграммы превращения серы на рис. 31, что $p_{ромб}$ здесь меньше $p_{мон}$. Это значит, что стабильное видоизменение имеет меньшее давление пара и, согласно уравнению (3б), меньшую растворимость, если последнюю измерять концентрациями насыщения. Наоборот обстоит дело при температурах выше точки превращения; там $p_{ромб} > p_{мон}$ и $k_{ромб} > k_{мон}$, и следовательно, сродство больше нуля, т. е. при температурах выше $95,5^\circ$ С. ромбическая сера сама собой превращается в моноклиническую.

Как уже замечено выше, при всякой температуре превращения сродство должно быть равно нулю¹, а выше и ниже ее оно имеет противоположные знаки.

¹ Собственно, в точке превращения равно нулю не сродство, т. е. разность свободных энергий двух фаз, но согласно общим соображениям гл. V (ср.

Второй пример вычисления сродства свяжем с реакциями идеальных газов, которые мы исследовали в §§ 66 и 67 предыдущей главы. Итак, пусть в данном объеме имеются различные газы в одинаковых произвольно взятых начальных концентрациях \bar{k}_λ ¹, и эти газы вступают между собою в реакцию; при равновесии, установившемся по закону действующих масс, образуются концентрации k_λ , так что мы снова возвращаемся к нашим прежним обозначениям. Здесь мы знаем полную энергию и полную энтропию по формулам и, следовательно, также свободную энергию $F = U - TS$. Уменьшение последней при реакции тотчас дает величину сродства. В прежних обозначениях мы имели, согласно уравнению (6) предыдущей главы, следующее равенство для полной энергии:

$$U = \sum_{\lambda} n_{\lambda} (C_{v_{\lambda}} T + a_{\lambda}), \quad (4)$$

а согласно уравнению (13) той же главы — следующее равенство для полной энтропии:

$$S = \sum n_{\lambda} C_{p_{\lambda}} \lg T - R \sum n_{\lambda} \lg p - R \sum n_{\lambda} \lg \bar{k}_{\lambda} + \sum n_{\lambda} S_{\lambda}^{\circ}. \quad (5)$$

Следовательно, для свободной энергии газовой смеси *перед* реакцией получим:

$$F = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \{ C_{v_{\lambda}} T + a_{\lambda} - C_{p_{\lambda}} T \lg T + RT \lg p + RT \lg \bar{k}_{\lambda} - TS_{\lambda}^{\circ} \}. \quad (6)$$

При изотермически-изобарном изменении $\delta_{T,p}$ находим для $\delta_{T,p} F$:

$$\begin{aligned} \delta_{T,p} F = & T \sum \delta n_{\lambda} C_{v_{\lambda}} - T \lg T \sum C_{p_{\lambda}} \delta n_{\lambda} + RT \lg p \sum \delta n_{\lambda} + \\ & + RT \sum \delta n_{\lambda} \lg \bar{k}_{\lambda} + \sum \delta n_{\lambda} a_{\lambda} - T \sum \delta n_{\lambda} S_{\lambda}^{\circ}. \end{aligned}$$

Здесь мы опять, как и в предыдущей главе, перейдем посредством умножения всего уравнения на соответствующий множитель h от величин δn_{λ} к величинам $\nu_{\lambda} = h \delta n_{\lambda}$, где ν_{λ} обозначают числа изменяющихся молей. Левая сторона дает в таком случае окончательную разность $F_2 - F_1$,

в особенности §§ 56, 57 и 58) разность изотермически-изобарных потенциалов Φ . Согласно определению последнего, имеем $\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = -\frac{F + pV}{T}$ и, следовательно, для разности в точке превращения:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = + \frac{F_2 + pV_2}{T} - \frac{F_1 + pV_1}{T} = \frac{A' + p(V_2 - V_1)}{T} = 0.$$

Следовательно, A' равно нулю лишь когда можно пренебречь членом, выражающим работу $p(V_2 - V_1)$, что при твердых и жидких веществах практически всегда имеет место.

¹ Здесь под концентрациями k_{λ} опять следует понимать отношение числа молей n_{λ} к общему числу молей $\sum n_{\lambda} = n$, как в § 66 и следующих.

свободной энергии, когда упомянутые числа молей изменились. Итак, находим:

$$F_2 - F_1 = RT \lg p \Sigma \nu_\lambda + RT \Sigma \lg (\bar{k}^{\nu_\lambda}) + \\ + T \Sigma C_{\nu_\lambda} \nu_\lambda - T \lg T \Sigma C_{\nu_\lambda} \nu_\lambda + \Sigma (a_\lambda - T S_\lambda^0) \nu_\lambda.$$

С сокращениями (23) предыдущей главы:

$$\Sigma \nu_\lambda = \nu, \\ \Sigma \nu_\lambda C_{\nu_\lambda} = RC, \\ \Sigma \nu_\lambda b_\lambda = \Sigma \nu_\lambda (S_\lambda^0 - C_{\nu_\lambda} - R) = R \lg B, \\ \Sigma \nu_\lambda a_\lambda = RA$$

получим отсюда:

$$F_2 - F_1 = -RT\nu - RT \left\{ -\nu \lg p + \lg B - \frac{A}{T} + C \lg T \right\} + RT \Sigma \lg (\bar{k}_\lambda^{\nu_\lambda}).$$

При этом, согласно уравнению (25) предыдущей главы, т. е. согласно закону действующих масс, имеем:

$$\lg B - \frac{A}{T} + C \lg T - \nu \lg p = \lg K_k(T, p),$$

где $K_k(T, p)$ есть постоянная равновесия рассматриваемой реакции. Следовательно, имеем, наконец:

$$F_2 - F_1 = -RT\nu - RT \lg K_k(T, p) + RT \Sigma \lg (\bar{k}_\lambda^{\nu_\lambda}). \quad (7)$$

Во избежание недоразумений еще раз отметим, что $\lg K_k$ никоим образом не равен $\Sigma \lg (\bar{k}_\lambda^{\nu_\lambda})$, потому что величины \bar{k}_λ представляют не концентрации равновесия, для которых это равенство, конечно, было бы справедливо, но начальные концентрации, сродство которых относительно рассматриваемой реакции должно быть установлено. Для вычисления сродства по уравнению (7) заметим, что по определению сродства не следует учитывать величину $RT\nu$, представляющую внешнюю работу, произведенную при реакции вследствие увеличения объема. Соответственно этому A' оказывается равной остающемуся уменьшению свободной энергии, т. е. в том случае, если опять установится прежний объем:

$$A' = RT \lg K_k - RT \Sigma \lg (\bar{k}_\lambda^{\nu_\lambda}). \quad (8)$$

Как раньше мы приводили все к молю или грамму, так и здесь целесообразно и употребительно относить сродство к случаю, когда все исходные концентрации \bar{k}_λ равны единице; вследствие этого второй член выпадает¹. В таком случае будет проще:

$$A' = RT \lg K_k. \quad (9)$$

¹ Правда, в химии принято относить сродство к единице объемной концентрации (число молей в литре), что, конечно, принципиально безразлично.

В уравнения (8) и (9) можно, что чаще бывает более удобным, ввести вместо концентраций k_λ или \bar{k}_λ соответствующие парциальные давления p_λ или \bar{p}_λ . Эти парциальные давления связаны с концентрациями следующим образом, если полное давление обозначить через p [см., например, уравнения (11) главы шестой]:

$$\begin{aligned} p_\lambda &= p k_\lambda, \\ \bar{p}_\lambda &= p \bar{k}_\lambda. \end{aligned}$$

Вводя эти значения в уравнения (8) или (9), получим соответствующие уравнения, где K_p имеет то же самое значение, как в уравнении (25с) главы шестой, а именно:

$$A' = RT \lg K_p - RT \sum \lg (\bar{p}_\lambda^{\nu_\lambda}), \quad (8a)$$

или, если все начальные парциальные давления равны единице:

$$A' = RT \lg K_p. \quad (9a)$$

Сродство мы всегда обозначаем просто как величину, данную уравнением (9) или (9a), отнесенную к единице концентрации или парциального давления.

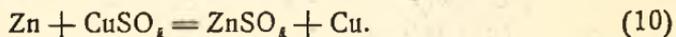
Посредством этих уравнений одновременно получает наглядный физический смысл постоянная равновесия. Согласно обоим уравнениям (9) можно, если известна постоянная равновесия, тотчас указать сродство, именно в эргах или калориях.

Едва ли необходимо упомянуть, что эти же самые формулы получаются, если дело идет о реакциях в разбавленных растворах, о реакциях в неоднородной системе с газовой фазой¹ или с фазами раствора, где также справедлив закон действующих масс.

75. Соотношение между электродвижущей силой и сродством.

Чрезвычайно важный способ определения сродства состоит в том, что химическую реакцию заставляють производить *электрическую работу*, как это имеет место в гальванических элементах.

Например, при погружении металлического цинка в раствор CuSO_4 цинк переходит в раствор, а Cu выделяется на цинке, т. е. выпадает из раствора. Следовательно, под влиянием сил сродства происходит сама собою следующая реакция:



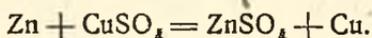
Этот процесс безусловно необратим, так как присущая ему работоспособность не используется, если ему предоставлено происходить, как

¹ Ср. § 69.

описано. Но мы можем получить эту работу, построив в этом случае так называемый элемент Даниеля (и вообще гальванические элементы, в которых происходит рассматриваемая реакция) и заставляя электрический ток производить работу.

Остановимся сначала на выбранном выше примере.

Схема элемента Даниеля следующая: Zn погружен в раствор $ZnSO_4$, Cu — в раствор $CuSO_4$. Если соединить друг с другом выдающиеся концы металлов металлической проволокой, то по ней потечет электрический ток от Cu к Zn, и одновременно Zn переходит в раствор, тогда как на медном электроде осаждается химически эквивалентное количество Cu из раствора, т. е. действительно происходит реакция (10):



Поставим себе задачу определить сродство Zn и $CuSO_4$ по отношению к этой реакции (10). Уже из сказанного ясно, что это должно удасться, если мы заставим элемент работать обратимо и сможем определить произведенную при этом работу. Последняя в таком случае является максимальной работой, которую вообще можно получить посредством этой реакции, и эта работа равна сродству.

Какую же работу производит элемент, и при каких условиях можно ее получить обратимым путем?

Если элемент коротко замкнут проводом, то в цепь поступает в секунду количество теплоты J^2W и, следовательно, во время t количество

$$Q' = J^2Wt, \quad (11):$$

где J — сила тока и

$$W = W_i + W_a \quad (12)$$

сумма внутреннего сопротивления W_i и внешнего W_a . Поэтому во внешнюю цепь поступает количество теплоты

$$Q_a' = J^2W_a t. \quad (13)$$

Обозначим разность потенциалов на концах замкнутой цепи элемента через E_g (индекс «g» должен указывать на замкнутость); по закону Ома имеем:

$$JW_a = E_g, \quad (14)$$

так что равенство (13) можно написать так:

$$Q_a' = JE_g t. \quad (15)$$

Здесь Jt есть все количество электричества, протекающее во время t через какое-нибудь сечение; если обозначим его через M , то величина

$$Q_a' = E_g M \quad (16)$$

есть электрическая работа, которая производится при протекании количества электричества M от положительного полюса элемента к отрица-

тельному, т. е. при протекании по проводнику, разность потенциалов на концах которого равна E_g .

Когда же эта работа максимальна, т. е. когда элемент работает обратимо?

Для этого, очевидно, требуется, чтобы весь процесс в элементе можно было заставить идти обратно. Следовательно, мы должны прежде всего количество электричества M , протекшее до сих пор от положительного полюса к отрицательному, доставить, наоборот, от отрицательного полюса к положительному. Это можно выполнить просто, посылая через элемент в обратном направлении ток от внешнего источника тока, пока не будет передано желательное количество электричества M .

Но этого недостаточно. Одновременно должны быть восстановлены химические изменения, т. е., например, 1 моль Cu должен перейти в раствор, а 1 моль Zn выделиться из раствора на катоде, причем в то же время должен измениться знак теплового эффекта. В элементе Даниеля это обратное выделение металла при изменении направления тока действительно имеет место; но это наблюдается отнюдь не во *всех* гальванических элементах. Элементы, сходные в этом отношении с элементом Даниеля, называют поэтому также «обратимыми» элементами. Так как возбуждение теплоты Джоуля есть необратимый процесс, то мы должны, далее, по возможности уменьшить его. Это можно выполнить только тем, что из элемента берут очень слабый, в предельном случае бесконечно слабый ток, так чтобы теплота тока, которая пропорциональна квадрату силы тока, оказалась исчезающе малой высшего-порядка. Протекание определенного конечного количества электричества M , равно как выделение 1 моля Cu и т. д., длится в таком случае, разумеется, бесконечно долго; но эта особенность, как известно, присуща всем квазистатическим процессам и не является препятствием в *термодинамическом* отношении.

Для получения бесконечно слабого тока мы должны сделать внешнее сопротивление бесконечно большим. При этом повышается разность потенциалов замкнутого элемента E_g , согласно закону Ома, и неограниченно приближается к значению E_0 , т. е. к разности потенциалов, какую показывают полюсы элементов в разомкнутой цепи и которую называют *электродвижущей силой* элемента. Следовательно, в этом случае внешняя работа имеет максимальное значение A' , которое, согласно равенству (16), оказывается:

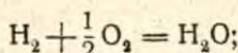
$$A' = E_0 M. \quad (17)$$

Теперь остается определить количество протекшего электричества, необходимое для превращения определенного количества вещества, участвующего в реакции; следовательно, в нашем примере, для превращения в раствор определенного количества Zn и выделения из раствора соответствующего количества Cu .

Ответ на это дает нам *второй закон электролиза Фарадея. Согласно этому закону, одинаковым током в одинаковое время выделяются химически эквивалентные количества вещества.* Химически эквивалентные количества получаем делением граммота, в случае химических элементов, и граммолекулы, в случае химических радикалов (например, SO_4 ,

CO_2), на валентность данного вещества. Полученное таким образом количество граммов называют *граммэквивалентом*. Соответственно этому для выделения граммэквивалента любого вещества должен в течение определенного времени протекать во всех случаях тот же самый ток, т. е. требуется то же самое количество электричества M_0 ; определенное таким образом количество электричества M_0 называют *эквивалентным зарядом*.

Протекание эквивалентного заряда через гальванический элемент вызывает разложение воды в нем на водород и кислород по схеме:



отсюда видно, что 1 граммэквивалент водорода равен 1 г водорода, и 1 граммэквивалент кислорода равен $\frac{16}{2} = 8$ г кислорода а это действительно химически эквивалентные количества.

Из вышеприведенного изложения видно, что в этом случае целесообразно относить сродство или максимальную работу не к молю, но к изменяющемуся граммэквиваленту. Можно во всякое время перейти от этих чисел к молям, когда это потребуются. Согласно равенству (17) максимальная работа на граммэквивалент составляет:

$$A' = E_0 M_0. \quad (18)$$

Определить экспериментально M_0 легко, измеряя силу тока J и длительность тока t , пока не выделится граммэквивалент H , например 1 г водорода. Произведение Jt , т. е. эквивалентный заряд, оказывается равным

$$M_0 = 96\,540 \text{ кулон}. \quad (19)$$

Если мы измерим электродвижущую силу в вольтах, то сродство на граммэквивалент, измеренное в «кулон-вольтах», согласно равенствам (18) и (19), есть произведение, которое, конечно, имеет размерность работы или количества теплоты. Именно, согласно определению кулона и вольта:

$$\begin{aligned} 1 \text{ кулон} &= 0,1 [2^{1/2} \text{ см}^{1/2}], \\ 1 \text{ вольт} &= 10^8 [2^{1/2} \text{ см}^{1/2} \text{ сек}^{-2}], \end{aligned}$$

следовательно, 1 кулон-вольт $= 10^7 [2 \text{ см сек}^{-2}] = 10^7 \text{ эрг} = \frac{1}{4,19} \text{ кал}$, следовательно,

$$96\,540 \text{ кулон-вольт} = 23\,050 \text{ кал}. \quad (20)$$

Из изложенного ясно, что электродвижущая сила обратимого элемента есть мера сродства, вызывающего в элементе химический процесс. Поэтому величина $E_0 M_0$ должна удовлетворять уравнению (2) Гельмгольца:

$$M_0 E_0 = Q' + T M_0 \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_V, \quad (21)$$

где Q' означает тепловой эффект происходящей в элементе реакции, теперь, конечно, отнесенный к граммэквиваленту. Представим себе $M_0 E_0$ приведенным, согласно равенству (20), от кулон-вольт к калориям; в таком случае получим электродвижущую силу, измеренную в калориях, которую мы обозначим E_0' . Это выражение проще, так как
 $(96\ 540\ E_0)\ \text{кулон-вольт} = (23\ 050\ E_0)\ \text{кал} = E_0'\ \text{кал}$ равны:

$$E_0' = Q' + T \left(\frac{\partial E_0'}{\partial T} \right)_V \quad (22)$$

Следовательно, согласно последнему уравнению, можно определить электродвижущую силу E_0 элемента, если известны тепловой эффект реакции и температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_V$ электродвижущей силы. Лишь в единственном случае, когда $\left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_V = 0$, можно вычислить электродвижущую силу из одного теплового эффекта Q' . Это соответствовало бы принципу Томсена-Бертло, который однако вообще неправилен.

Вышеприведенные формулы, принадлежащие Гельмгольцу и Джиббсу, подтверждены измерениями Яна (Jahn)¹ и др. Например, для элемента Даниеля при $T = 273^\circ$ абс. получились следующие значения электродвижущей силы и теплового эффекта:

$$\begin{aligned} E_0' &= 25\ 263\ \text{кал}, \\ Q' &= 25\ 055\ \text{кал}. \end{aligned}$$

Соответственно сродство Zn и $CuSO_4$ на граммэквивалент при реакции (10) равно $25\ 263\ \text{кал}$; чтобы получить сродство на моль, следовало бы умножить это значение на валентность, следовательно, в данном случае на 2.

Отсюда получается, согласно уравнению (22), следующее значение для температурного коэффициента $\left(\frac{\partial E_0'}{\partial T} \right)_V$:

$$\left(\frac{\partial E_0'}{\partial T} \right)_{T=273} = \frac{25\ 263 - 25\ 055}{273} = \frac{208\ \text{кал}}{273\ \text{град}}$$

или, перечисляя в вольты:

$$\left(\frac{\partial E_0'}{\partial T} \right)_{T=273} = \frac{208}{273 \cdot 23\ 050} \frac{\text{вольт}}{\text{град}} = 0,000\ 033 \frac{\text{вольт}}{\text{град}},$$

тогда как экспериментально² найдено $0,000\ 034 \frac{\text{вольт}}{\text{град}}$, что соответствовало бы разности между E_0' и Q' , равной $213\ \text{кал}$, тогда как получено было

¹ См., например, у S a c k u r, Chemische Affinität und ihre Messung, Braunschweig, 1908.

² Правда, экспериментально постоянно измеряют $\left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_P$, т. е. температурный коэффициент при постоянном давлении, но при твердых и жидких системах различие исчезающе мало.

208 кал. Совпадение настолько хорошее, как только можно ожидать, принимая во внимание трудность измерения. Вышеприведенные числа дают для электродвижущей силы элемента Даниеля следующее значение в вольтах:

$$E_0 = 1,099 \text{ вольта,}$$

что точно так же хорошо согласуется с опытом (от 1,09 до 1,10 вольта).

Впрочем можно видеть, что именно при элементе Даниеля член $T \frac{\partial E_0}{\partial T}$, представляющий поправку к принципу Томсена-Бертло, очень мал, именно: он составляет при 273° абс. только 0,009 вольта, так что в этом случае электродвижущая сила или сродство практически равна тепловому эффекту. Но, как уже неоднократно указывалось, это совершенно исключительный случай.

Указанный в этом параграфе способ измерения сродства — один из самых точных, какими мы обладаем, но применение его ограничивается относительно немногими реакциями. Следовательно, перед нами еще остается задача найти общий способ измерения или вычисления сродства.

76. Тепловая теорема Нернста; сродство конденсированных систем.

На эту задачу дает ответ тепловая теорема Нернста. Именно, Нернст исходит из уравнения (2) Гельмгольца для сродства:

$$A' = Q' + T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_V. \quad (2)$$

Это уравнение позволяет определить A' путем интегрирования, но при этом появляется неопределенная постоянная интеграции. Чтобы выяснить это, поступим следующим образом.

Если мы составим сначала уравнение (2) при абсолютной температуре $T=0$, то последний член $T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_V$ отпадает, если только $\left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_V$ будет ∞ не выше первой степени; если же $\left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_V$ остается конечной, сказанное тем более справедливо. Делая относительно $\frac{\partial A'}{\partial T}$ одно из этих двух предположений, имеем из уравнения (2), при $T=0$:

$$A_0' = Q_0'. \quad (2a)$$

Вычитая уравнение (2a) из уравнения (2), имеем:

$$(A' - A_0') = (Q' - Q_0') + T \left(\frac{\partial (A' - A_0')}{\partial T} \right)_V,$$

или, если написать вместо $(A' - A_0')$ коротко \bar{A} и вместо $(Q' - Q_0')$ коротко \bar{Q} :

$$\bar{A} = \bar{Q} + T \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial T} \right)_V. \quad (23)$$

Это уравнение, очевидно, можно переписать следующим образом:

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{A}}{T} \right) = -\bar{Q}, \quad (23a)$$

и дело идет об интегрировании этого уравнения. Уравнение (23) или (23a) есть линейное *неоднородное* уравнение относительно A ; соответствующее однородное уравнение при $Q = 0$ гласит просто:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{A}}{T} \right) = 0, \quad (24)$$

общее решение которого, очевидно, имеет следующий вид:

$$\bar{A} = JT. \quad (25)$$

Согласно общим положениям о линейных дифференциальных уравнениях, нам нужно знать только еще один частный интеграл *неоднородного* уравнения (23) или (23a), чтобы, сложив его с (25), получить *общий* интеграл уравнения (23). Частный интеграл уравнения (23a) можно, очевидно, написать так:

$$\frac{\bar{A}}{T} = - \int_0^T \frac{\bar{Q}}{T^2} dT. \quad (26)$$

Чтобы интеграл в правой стороне равенства вообще имел смысл, \bar{Q} должна исчезать при $T = 0$, так чтобы $\frac{\bar{Q}}{T^2}$ оставалось конечным; позднее мы рассмотрим это подробнее, а пока предположим сходимость интеграла. Подставляя снова значения для \bar{A} и \bar{Q} , получим:

$$A' = Q_0' - T \int_0^T \frac{Q' - Q_0'}{T^2} dT. \quad (27)$$

К этому интегралу присоединяем данный в уравнении (25) общий интеграл однородного уравнения; поэтому имеем в совокупности следующее решение:

$$A' = Q_0' - T \int_0^T \frac{Q' - Q_0'}{T^2} dT + JT. \quad (28)$$

Появившаяся здесь постоянная интеграции J , по праву названная Габером (Haber) очень характерно — *термодинамически неопределенной постоянной*, может, конечно, зависеть от объема V . Именно эта неопределенность постоянной препятствует определению сродства путем чисто термических измерений [теоретически говоря, посредством интегрирования

уравнения (2)]. Классическая термодинамика, т. е. заключения, выводимые из обоих начал термодинамики, дают именно не самое сродство, но только дифференциальное отношение для него.

Если оставить без внимания неопределенность постоянной J , то в остальном A' действительно можно определить путем чисто термических измерений. В самом деле, интеграл $\int_0^T \frac{Q'}{T^2} dT$ можно определить такими измерениями сравнительно легко; это выяснится из последующего изложения, причем мы в особенности установим, какие величины для этой цели должны быть известны экспериментально.

При известных предположениях, которые позднее будут разобраны подробнее, можем разложить Q' как функцию T в ряд по возрастающим степеням переменной T , именно:

$$Q' = Q_0' + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots; \quad (29)$$

остается только определить экспериментально коэффициенты α , β , $\gamma \dots$. Но коэффициент α должен быть равен нулю, так как в противном случае интеграл в правой стороне уравнений (26) или (27) не был бы сходящимся. Физическое значение коэффициентов β , γ, \dots получим проще всего дифференцируем Q' по T :

$$\frac{dQ'}{dT} = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots, \quad (30)$$

если одновременно примем во внимание, что величина $\frac{dQ'}{dT}$, согласно положению Кирхгофа, формулированному в уравнении (125) второй главы, есть температурный коэффициент теплового эффекта и означает разность теплоемкостей реагирующих веществ до и после реакции (величины с штрихом относятся к веществам, имеющимся после реакции); тогда, с другой стороны, будем иметь:

$$\frac{dQ'}{dT} = \sum m_i c_i - \sum m_i' c_i'. \quad (31)$$

Следовательно, зная удельные теплоемкости при постоянном объеме (потому что уравнение (2) относится к постоянному объему) всех участвующих в реакции веществ как функции температуры T , мы тем самым знаем также коэффициенты β , γ, \dots в выражении (29) для теплового эффекта Q' ; как уже ранее отмечено, Q_0' есть тепловой эффект при точке абсолютного нуля.

Подставим выражение (29) в наше равенство (28) для A' и проинтегрируем почленно. Это дает:

$$A' = Q_0' - T \left[\int_0^T \beta dT + \int_0^T \gamma T dT + \dots \right] + JT,$$

или по выполнении интеграции:

$$A' = Q_0' - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots + JT. \quad (32)$$

Нернст установил опытным путем, что при очень низких температурах которые, однако, все же еще значительно отстоят от точки абсолютного нуля (например, при точке кипения водорода, т. е. около 20° абс.), правило Томсена-Бертло о тождестве величин A' и Q' все чаще оказывается верным, так что в нем, очевидно, должно заключаться правильное ядро. Важно именно *то* обстоятельство, что A' оказывается равным Q' уже при температурах, еще значительно удаленных от точки абсолютного нуля. Что при точке абсолютного нуля равенство величин A' и Q' имеет место, следует уже из уравнения (2) Гельмгольца, если только величина $\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_V$ не будет бесконечно большого порядка выше первого; это же равенство полностью вытекает также из сравнения выражений (29) и (32); следовательно, это есть обстоятельство, говорящее нам мало нового. Но если равенство $A' = Q'$ существует уже на значительном температурном промежутке, начиная от точки абсолютного нуля, то в этой области должны быть равны также производные величин A' и Q' по T (конечно, все взятые при постоянном объеме, что в дальнейшем мы больше не будем особенно выдвигать).

Итак, экспериментальные факты приводят к предположению, что

$$\left(\frac{\partial A'}{\partial T} = \frac{\partial Q'}{\partial T}\right)_{\lim T=0}$$

Из нашего выражения (29) и получающегося отсюда уравнения (32) следует:

$$\left[2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots = -2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 + J\right]_{\lim T=0}$$

чего можно достичь, принимая

$$J = 0. \quad (33)$$

Но, считая это условие выполнимым, получим, далее, из выражений (29) и (32):

$$\left. \begin{aligned} \lim_{T=0} \frac{dQ'}{dT} &= 0, \\ \lim_{T=0} \frac{dA'}{dT} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

чем само собою удовлетворяется равенство $\frac{dQ'}{dT}$ и $\frac{dA'}{dT}$ при низких температурах.

Уравнения (34) представляют первоначальную форму тепловой теоремы Нернста.

Из уравнения (33) узнаем тотчас, что посредством этого нового требования, присоединяющегося к обоим началам термодинамики, определяется термодинамически неопределенная постоянная J ; она прямо равна нулю.

Поэтому теперь, когда мы имеем уравнение (33), сродство A' вполне определяется уравнением (32). Именно, Q' как функция температуры

дана (вследствие того, что $\alpha = 0$) выражением:

$$Q' = Q_0' + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots, \quad (35)$$

и таким образом сродство A' определяется следующим уравнением:

$$A' = Q_0' - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots \quad (35a)$$

Итак, теперь сродство оказывается вполне доступным для определения путем чисто термических измерений. Именно, для этого требуется определить удельные теплоты как функции температуры, при условии, что выполнено первоначальное предположение, что Q' можно представить в виде ряда (29). Но это безусловно имеет место у так называемых конденсированных систем, т. е. состоящих из чистых твердых или жидких (а также

переохлажденных) веществ, так как эти системы можно устойчиво, т. е. без изменений агрегатного состояния или аллотропических превращений, охладить до любых низких температур. Напротив, газы и растворы исключаются, так как мы не имеем представления о том, что с ними происходит при очень низких температурах и конечных давлениях. Скоро мы увидим, однако, что по теореме Нернста можно косвенным путем определить сродство также и газообразных систем и растворов.

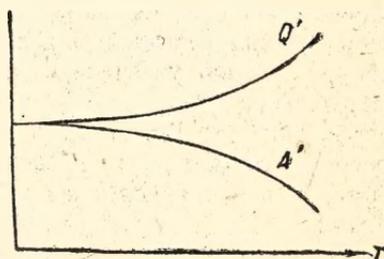


Рис. 46.

Уравнения (34), формулирующие теорему Нернста, допускают простое геометрическое объяснение, если выбрать кривые $Q'(T)$ и $A'(T)$ как ординаты, а температуру T как абсциссы (рис. 46). Эти уравнения выражают, что кривая Q' и кривая A' соприкасаются возле точки абсолютного нуля, а также, что их общая касательная горизонтальна. То, что обе кривые соприкасаются, означает, что кривая A' (до известной степени) определяется кривой Q' (термодинамически неопределенная постоянная J равна нулю); а то, что касательная к этим кривым имеет горизонтальное направление, выражает справедливость принципа Томсена-Бертло для очень низких температур.

Выясним сейчас еще одно следствие теоремы Нернста, так как оно в общей форме встретится в одном из следующих параграфов. Исчезающий коэффициент α очевидно имеет [согласно уравнению (30)] физическое значение $\left(\frac{dQ'}{dT}\right)_{T=0}$, т. е. значение температурного градиента теплового эффекта при точке абсолютного нуля. Следовательно, в связи с положением (31) Кирхгофа получим такое соотношение:

$$\alpha = \left[\sum m_i c_i - \sum m_i' c_i' \right]_{T=0} = 0, \quad (36)$$

т. е. при точке абсолютного нуля теплоемкости строго аддитивны, как этого требует правило Джоуля-Коппа.

Заметим еще, что к теореме Нернста ведут (и, следовательно, с нею совместимы) ¹ также и другие разложения в ряд величины Q' , кроме разложения в ряд Маклорена. Вообще следует подчеркнуть, что предыдущее отнюдь не представляет доказательства теоремы Нернста на основании принципов термодинамики. Такое доказательство было бы невозможно, так как уравнения (34) представляют новый независимый факт, который нельзя вывести из обоих известных до сих пор начал термодинамики. Таким же, например, со своей стороны является положение Томсона-Планка о невозможности *perpetuum mobile* второго рода. Поэтому теорему Нернста называют иногда также *третьим началом* теории теплоты.

Здесь мы разберем несколько подробнее еще один простой пример; это вместе с тем один из первых случаев, на котором могла быть испытана новая теорема. В предыдущем параграфе мы определили по измерениям Брэнстедта сродство ромбической серы относительно ее превращения в моноклиническую. С другой стороны, мы можем теперь вычислить это сродство по уравнению (35а), если знаем тепловой эффект Q' этого превращения в форме уравнения (35). Этот эффект действительно известен, так как Брэнстедт и Тамман измерили отнесенную к 1 г теплоту превращения (которую мы, соответственно нашему общему способу обозначения, обозначим через q') моноклинической серы в ромбическую. Они нашли:

$$q'_{273} = 2,40 \text{ кал/г.}$$

$$q'_{368} = 3,19 \text{ кал/г.}$$

Отсюда можно вычислить q'_0 , тепловой эффект при точке абсолютного нуля, и коэффициент β , если мы ограничимся в уравнении (35) квадратным членом; но это во всяком случае возможно для небольшого температурного промежутка. В таком случае находим следующие значения:

$$q'_0 = 1,57 \text{ кал/г.}$$

$$\beta = 1,15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кал}}{\text{г град}^2},$$

так что для теплового эффекта находим по уравнению (35) следующее выражение:

$$q' = 1,57 + 1,15 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/г.} \quad (37)$$

Итак, согласно уравнению (35а), можем выразить сродство a' превращения моноклинической серы в ромбическую следующим образом:

$$a' = 1,57 - 1,15 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/г.} \quad (37а)$$

¹ В частности, например, нет необходимости, чтобы были целые степени T ; вместо разложения в ряд (29), который вследствие того, что $a=0$, начинается со 2-й степени T , можно начать разложение в ряд с члена T^2 , где только должно быть $a > 1$. Возможны разложения в ряд совершенно другого рода, которые тоже будут совместимы с тепловой теоремой Нернста.

В следующей таблице сопоставлены значения a' , измеренные Брэнстедтом посредством определения растворимости, со значениями, вычисленными по последней формуле:

T	a' вычисл.	a' наблюда.
273	0,72	0,718
288,5	0,62	0,639
291,6	0,60	0,629
298,3	0,55	0,569

Совпадение превосходное.

В то время как, согласно уравнению (37), тепловой эффект с повышением температуры повышается, сродство, согласно уравнению (37а), падает. Совершенно понятно, так как при этом мы приближаемся к точке превращения, на которой сродство должно быть равно нулю. Полагая при определении температуры превращения T_u в уравнении (37а) $a' = 0$, получим для этой температуры следующее значение:

$$T_u = \sqrt{\frac{1,57 \cdot 10^8}{1,15}} = 369,5^\circ \text{ абс.} = 96,5^\circ \text{ С.} \quad (37b)$$

Это также хорошо согласуется с экспериментальным результатом $T_u = 95,5^\circ \text{ С.}$

Сделаем дальнейшее заключение для удельной теплоемкости ромбической и моноклинической серы, так как, согласно положению Кирхгофа, имеем здесь:

$$\frac{dq'}{dT} = c_{\text{мон}} - c_{\text{ромб}} = 2,30 \cdot 10^{-5} T; \quad (38)$$

отсюда для температуры $T = 350^\circ \text{ абс.}$ получим:

$$c_{\text{мон}} - c_{\text{ромб}} = 0,0081 \text{ кал/г,}$$

тогда как экспериментально Вигандом (Wigand) и Коревым (Koref) найдено значение 0,0085. Но совпадение идет еще дальше, так как согласно вышеприведенной формуле $\frac{dq'}{dT}$ должна с падением температуры уменьшаться, чтобы, наконец, в точке абсолютного нуля самой стать нулем; это частный случай аддитивности удельных теплот, согласно теореме Нернста. Этот вывод также хорошо согласуется с фактами, как показывает таблица на стр. 334, взятая из работы Нернста¹.

Хотя измеренные значения показывают — очевидно, вследствие погрешностей наблюдения — небольшие колебания, все же уменьшение величины $\frac{dq'}{dT} = c_{\text{мон}} - c_{\text{ромб}}$ с температурой T совершенно очевидно.

¹ Nernst, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss., стр. 262, 1910; там находятся также другие многочисленные примеры вычисления сродства.

Порядок вычисленных значений также согласуется с наблюдаемыми величинами, и поэтому мы можем признать, что в случае превращения серы теорема Нернста вполне подтверждается.

T	$-\frac{dq'}{dT}$	$2,30 \cdot 10^{-5} T$	Наблюдатель
83° абс.	0,0011	0,0019	Нернст
93° »	0,0010	0,0021	Нернст
138° »	0,0054	0,0032	Корев
198° »	0,0056	0,0046	Нернст
235° »	0,0075	0,0054	Корев
2 0° »	0,0054	0,0067	Виганд
293° »	0,0089	0,0067	Корев
299° »	0,0082	0,0069	Виганд
329° »	0,0050	0,0076	Реньо

Правда, нельзя не признать, что разность удельных теплоемкостей, согласно вышеприведенной таблице, уменьшается с падением температуры несколько быстрее, чем это соответствует формуле (38). Но это зависит просто от того, что эта формула есть лишь приближенная эмпирическая. Кинетическая теория материи действительно показывает, что понижение удельных теплоемкостей при низких температурах происходит пропорционально третьей степени абсолютной температуры, следовательно, в самом деле, значительно быстрее, чем соответственно уравнению (38). Здесь мы должны ограничиться этим указанием.

77. Сродство газовых реакций по теореме Нернста; химическая постоянная и постоянная энтропии.

Как уже было замечено в предыдущем параграфе, тепловая теорема Нернста не относится непосредственно к газам и растворам, так как нельзя ничего сказать об их поведении вблизи точки абсолютного нуля при конечных давлениях. Термодинамически неопределенная постоянная J уравнения (28), которая по теореме Нернста равна для конденсированных систем нулю, не должна непременно быть равной нулю для газов; она даже не может быть таковой, если считать газовые законы справедливыми вплоть до точки абсолютного нуля.

Действительно, сродство однородной газовой смеси, — если принять справедливость газовых законов для всех температур, — дано, согласно уравнению (9а), выражением:

$$A' = RT \lg K_p, \quad (39)$$

где $\lg K_p$, согласно уравнению (25с) предыдущей главы и с принятыми там обозначениями, есть следующая функция температуры T :

$$\lg K_p = \lg B - \frac{A}{T} + C \lg T. \quad (40)$$

A , B , C обозначают постоянные, значение которых выяснено в предыдущей главе; здесь о них говорить пока нет надобности. Следовательно, уравнение (39), выражающее сродство, можно написать подробнее таким образом:

$$A' = RT \lg B - RA + RCT \lg T, \quad (41)$$

а отсюда для $\left(\frac{dA'}{dT}\right)_V$ получается:

$$\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_V = R \lg B + RC \lg T + RC. \quad (42)$$

Но это выражение отнюдь не обращается в нуль при $T=0$; напротив, оно переходит в отрицательную бесконечность, чем доказывается наше утверждение, приведенное выше. Следовательно, имеем перед собой следующую альтернативу: или газовые законы остаются в силе, когда газы охлаждаются при постоянном объеме вплоть до точки абсолютного нуля; в таком случае тепловая теорема Нернста в форме (34) не может быть справедливой; или же, если тепловая теорема Нернста должна быть справедливой и для газов, то газовые законы при самых низких температурах перестают быть пригодными даже для идеальных газов.

Мы не будем останавливаться подробно на вопросе о поведении газов при конечных плотностях при чрезвычайно низких температурах и потому оставим также открытым дальнейший вопрос о справедливости для газов теоремы Нернста в форме (34). Тем не менее некоторые сведения о сродстве газообразных тел мы сможем получить с помощью тепловой теоремы Нернста косвенным путем, хотя эта теорема действительно применима только к конденсированным системам. При этом выяснится, что невозможно определить сродство газообразных систем только по термическим измерениям, но что для каждого вещества, принимающего участие в реакции, должно быть измерено, например, давление пара при некоторой температуре.

Во всяком случае, уже это косвенное применение тепловой теоремы Нернста к газовым реакциям представляет значительный успех по сравнению с состоянием теории до сих пор.

Это косвенное применение тепловой теоремы Нернста к газовым реакциям возможно путем следующего простого рассуждения.

Заставляем реакцию один раз происходить в газообразной системе, как, например, в § 74. Если газы имеют начальные концентрации \bar{k}_λ или соответствующие парциальные давления \bar{p}_λ , а концентрации равновесия равны k_λ и давления равновесия равны p_λ , то уменьшение свободной энергии при изменении числа молей ν_λ каждого газа, согласно уравнению (7), таково:

$$F_1 - F_2 = RT \lg K_\lambda(T, p) - RT \sum \lg(\bar{k}_\lambda^{\nu_\lambda}) + \nu RT;$$

здесь $\nu = \sum \nu_\lambda$, как и раньше, есть полное увеличение числа молей, происходящее при реакции. При введении парциальных давлений \bar{p}_λ или p_λ

это уравнение переходит в следующее:

$$F_1 - F_2 = RT \lg K_p(T) - RT \sum_{\lambda} \lg (\bar{p}_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}) + \nu RT.$$

Согласно нашему определению сродства в уравнении (3а), $RT \lg K_p$ есть сродство $A'_{\text{газообр}}$ нашей реакции (как обычно, отнесенное к начальному парциальному давлению, равному единице). Следовательно, можем написать такое уравнение:

$$F_1 - F_2 = A'_{\text{газообр}} - RT \sum_{\lambda} \lg (\bar{p}_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}) + \nu RT. \quad (43)$$

Теперь заставим реакцию происходить другим путем. Будем сжимать газы от их начальных давлений \bar{p}_{λ} (обратимо) до их давлений испарения или возгонки, которые обозначим вообще через π_{λ} . В таком случае газы при постоянных давлениях π_{λ} полностью (обратимо) конденсируются. После этого заставим реакцию происходить в конденсированной системе, где применение тепловой теоремы Нернста возможно непосредственно; после реакции сначала испарим или возгоним вещества полностью при постоянных давлениях π_{λ} , а затем расширим их до достижения давлений равновесия p_{λ} , которые установились бы и в том случае, если бы реакция протекала в газообразной системе.

Следовательно, конечное состояние при таком ходе реакции точно такое же, как и раньше, при реакции в газообразной системе, и следовательно, уменьшение свободной энергии (равное максимальной работе) также должно быть одинаковым в обоих случаях. Максимальная работа составляет следующим образом:

1. Из работы, полученной при сжатии от давлений \bar{p}_{λ} к давлениям π_{λ} (перед реакцией), и работы, полученной при расширении от π_{λ} до p_{λ} (после реакции); как легко видеть, эта работа имеет следующее значение:

$$A_1' = RT \sum_{\lambda} \lg \left(\frac{\pi_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}}{\bar{p}_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}} \right).$$

2. Из работы, полученной при конденсации газов (перед реакцией) и при испарении или возгонке (после реакции) при постоянных давлениях; эта работа, очевидно, равна:

$$A_2' = \nu RT,$$

где ν есть увеличение числа молей вследствие реакции.

3. Из работы A_3' , получаемой при реакции в конденсированной системе и по определению равной сродству в конденсированной системе, следовательно, равной $A'_{\text{конд}}$.

Таким образом происшедшее на этом втором пути уменьшение свободной энергии равно:

$$F_1 - F_2 = A_1' + A_2' + A_3' = RT \sum_{\lambda} \lg (\pi_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}) - RT \sum_{\lambda} \lg (\bar{p}_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}) + \left. \begin{array}{l} + \nu RT + A'_{\text{конд}}. \end{array} \right\} \quad (44)$$

Сравнивая это выражение с уравнением (43), тотчас находим соотношение между сродством $A'_{газообр}$ и вычисленным по тепловой теореме Нернста сродством $A'_{конд}$:

$$A'_{газообр} = A'_{конд} + RT \sum_{\lambda} \lg(\pi_{\lambda}^{\nu_{\lambda}}) = A'_{конд} + RT \sum_{\lambda} \nu_{\lambda} \lg \pi_{\lambda}. \quad (45)$$

Согласно изложенному в предыдущем параграфе, определение $A'_{конд}$ сводится, по теореме Нернста, к чисто термическим измерениям; теперь остается еще исследовать, в какой мере можно посредством термических измерений определить давления пара π_{λ} как функции температуры или какие для этого необходимы дополнительные другие измерения.

Для определения давлений пара мы обладаем уравнением Клаузиуса-Клапейрона; отнесенное к молю оно имеет следующий вид, если L' есть выделяемая наружу теплота превращения:

$$-L'_{\lambda} = T \frac{d\pi_{\lambda}}{dT} (V_d - V_{конд});$$

при этом V_d есть молярный объем пара, $V_{конд}$ — молярный объем твердого или жидкого конденсата, которым можем пренебречь по сравнению с V_d . Если, далее, принять справедливость газовых законов, то $V_d = \frac{RT}{\pi_{\lambda}}$; следовательно, получим известное уравнение:

$$-\frac{L'_{\lambda}}{RT^2} = \frac{d}{dT} (\lg \pi_{\lambda}), \quad (46)$$

которое при интегрировании дает:

$$\lg \pi_{\lambda} = - \int \frac{L'_{\lambda}}{RT^2} dT + i_{\lambda}; \quad (47)$$

при этом i_{λ} означает опять термодинамически неопределенную постоянную, которую Нернст называет *химической постоянной* данного вещества. К более глубокому смыслу этого обозначения мы еще вернемся. Эту величину, во всяком случае, нельзя определить термодинамически, но для этого нужны особые, например молекулярно-кинетические, представления.

Составляя теперь появившийся в уравнении (45) член $RT \sum \nu_{\lambda} \lg \pi_{\lambda}$, получим, согласно уравнению (44):

$$RT \sum \nu_{\lambda} \lg \pi_{\lambda} = -RT \sum \nu_{\lambda} \int \frac{L'_{\lambda}}{RT^2} dT + RT \sum \nu_{\lambda} i_{\lambda}. \quad (48)$$

Так как, далее, согласно тепловой теореме Нернста [уравнение (28)], имеем:

$$A'_{конд} = Q'_{0\ конд} - T \int \frac{Q'_{конд} - Q'_{0\ конд}}{T^2} dT = -RT \int \frac{Q'_{конд}}{RT^2} dT, \quad (49)$$

то окончательно получим из уравнения (45), учитывая уравнение (48) и (49), следующий результат для $A'_{газообр}$:

$$A'_{газообр} = -T \left[\int \frac{Q'_{конд}}{T^2} dT + \sum \nu_{\lambda} \int \frac{L'_{\lambda}}{T^2} dT - R \sum \nu_{\lambda} i_{\lambda} \right],$$

или короче:

$$A'_{газообр} = -T \int \frac{Q'_{конд} + \sum \nu_{\lambda} L'_{\lambda}}{T^2} dT + TR \sum \nu_{\lambda} i_{\lambda}. \quad (50)$$

С другой стороны, непосредственно применяя уравнения Гельмгольца, получим, согласно уравнению (28), следующее значение:

$$A'_{газообр} = -T \int \frac{Q'_{газообр}}{T^2} dT + JT, \quad (51)$$

если Q' есть тепловой эффект, наступающий при реакции, которая протекает непосредственно в газообразной системе. Согласно первому началу термодинамики, очевидно, имеем:

$$Q'_{газообр} = Q_{конд} + \sum \nu_{\lambda} L'_{\lambda}; \quad (52)$$

сравнивая уравнения (50) и (51) и учитывая это уравнение, получим замечательный вывод:

$$J = R \sum \nu_{\lambda} i_{\lambda}, \quad (53)$$

т. е. термодинамически неопределенную постоянную J газовой реакции можно вычислить по химическим постоянным участвующих в реакции веществ. На этом положении, значение которого впервые выяснил Нернст, основано важное теоретическое значение химических постоянных i_{λ} .

Спрашивается: какие требуются измерения, чтобы определить кривую давления пара, данную уравнением (47)?

Прежде всего необходимо знать тепловой эффект L'_{λ} как функцию температуры вплоть до точки абсолютного нуля, так как из структуры интеграла в уравнении (47) тотчас видно, что подинтегральная функция именно при низких температурах дает значительную величину. Принципиально L'_{λ} можно определить следующим образом. Первое начало теории теплоты дает для температурного коэффициента $\frac{dL'_{\lambda}}{dT}$ по Кирхгофу [ср. уравнение (125) главы второй] следующее уравнение:

$$\frac{dL'_{\lambda}}{dT} = C_{конд} - C_{газообр}, \quad (54)$$

где $C_{конд}$ есть молярная теплоемкость конденсата, $C_{газообр}$ — молярная теплоемкость пара при постоянном давлении, которую обозначим, как раньше, через C_p . В таком случае интегрирование уравнения (54) дает:

$$L'_{\lambda} = L'_{\lambda}{}^0 + \int_0^T C_{конд} dT - \int_0^T C_p dT. \quad (55)$$

Постоянная $L_{\lambda}^{0'}$ означает при этом, очевидно, тепловой эффект при точке абсолютного нуля. Подставляя это значение для L_{λ}' в уравнение (47) и обозначая теперь, во избежание недоразумений, интегральную переменную в интегралах уравнения (55) через T' , получим для кривой давления пара следующее уравнение:

$$\lg \pi_{\lambda} = - \int \frac{L_{\lambda}^{0'}}{RT^2} dT - \int \frac{\int_0^T C_{\text{конд}} dT'}{RT^2} dT + \int \frac{\int_0^T C_p dT'}{RT^2} dT + i_{\lambda},$$

или

$$\lg \pi_{\lambda} = \frac{L_{\lambda}^{0'}}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{C_p dT'}{T^2} dT - \frac{1}{R} \int \frac{\int_0^T C_{\text{конд}} dT'}{T^2} dT + i_{\lambda}. \quad (56)$$

Согласно опыту, для одноатомных газов C_p можно считать постоянной вплоть до самых низких температур, именно равной $\frac{5}{2}R$, так что в этом случае уравнение (56) упрощается следующим образом:

$$\lg \pi_{\lambda} = \frac{L_{\lambda}^{0'}}{RT} + \lg(T^{5/2}) - \frac{1}{R} \int \frac{\int_0^T C_{\text{конд}} dT'}{T^2} dT + i_{\lambda}. \quad (56a)$$

Итак, для определения π_{λ} нам необходимо знать величины C_p , а также $C_{\text{конд}}$ при всех температурах; обе получаются посредством чисто термических измерений. Выделенную теплоту испарения на моль в точке абсолютного нуля $L_{\lambda}^{0'}$ получим из уравнения (55), если известно значение L_{λ}' при какой-либо одной температуре. Наконец, химическую постоянную i_{λ} получим из уравнения (56), если дано давление пара π_{λ} при какой-либо одной температуре.

Из только что сказанного и из уравнения (45) следует, что *сродство газообразных реакций можно определить чисто термическими измерениями, если, кроме того, известно давление пара при какой-нибудь одной температуре для каждого участвующего в реакции вещества.*

Такое давление пара при одной температуре в большинстве случаев оказывается известным, так что с чисто практической точки зрения можно удовольствоваться вышеприведенным выводом. Но не удовлетворяет то, что тепловая теорема Нернста здесь неприменима непосредственно, так как мы допустили справедливость газовых законов при всех температурах, а в этом случае теорема Нернста для газов непригодна. Это, как мы уже упомянули, приводит к предположению, что идеальные газы при очень низких температурах подчиняются другим законам; тогда обычные газовые законы получаются из них как предельные случаи при высоких температурах, где мы имеем так называемое *вырождение идеальных газов*.

Те же соображения справедливы и для сродства разбавленных растворов; только при этом вместо давления пара входит осмотическое давление, которое также подчиняется газовым законам. Здесь тепловая теорема Нернста, если считать ее безусловно справедливой, также *непосредственно неприменима*, и следовательно, здесь также возникает предположение, что газовые законы требуют при очень низких температурах поправки.

Укажем еще здесь, что постоянная i_h по праву носит свое название «химической постоянной», поскольку она зависит только от химической природы конденсата, но не от агрегатного состояния или химического видоизменения его. Это можно легко доказать следующим образом.

Рассмотрим, например, сродство превращения 1 моля ромбической серы в моноклиническую, которое, согласно уравнению (3), имеет следующее значение:

$$A' = RT \lg \frac{p_{\text{ромб}}}{p_{\text{мон}}}. \quad (57)$$

Воспользуемся здесь для $\lg p_{\text{ромб}}$ и $\lg p_{\text{мон}}$ формулой (47), причем $L'_{\text{ромб}}$ и $L'_{\text{мон}}$ должны означать выделенные наружу теплоты возгонки обоих видоизменений; в таком случае имеем:

$$\left. \begin{aligned} \lg p_{\text{ромб}} &= - \int \frac{L'_{\text{ромб}}}{RT^2} dT + i_{\text{ромб}}, \\ \lg p_{\text{мон}} &= - \int \frac{L'_{\text{мон}}}{RT^2} dT + i_{\text{мон}}; \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

пусть $i_{\text{ромб}}$ и $i_{\text{мон}}$ будут химические постоянные, соответствующие обоим видоизменениям. Подставляя в уравнение (57), получим:

$$A'_{\text{ромб} \rightarrow \text{мон}} = -RT \left[\int \frac{L'_{\text{ромб}}}{RT^2} dT - i_{\text{ромб}} - \int \frac{L'_{\text{мон}}}{RT^2} dT + i_{\text{мон}} \right],$$

или

$$A'_{\text{ромб} \rightarrow \text{мон}} = -T \int \frac{L'_{\text{ромб}} - L'_{\text{мон}}}{T^2} dT + RT (i_{\text{ромб}} - i_{\text{мон}}).$$

Но, согласно первому началу теории теплоты, как тотчас видно, имеем:

$$L'_{\text{ромб}} - L'_{\text{мон}} = L', \quad (59)$$

где L' означает тепловой эффект при превращении ромбическая \rightarrow моноклиническая; следовательно, имеем, далее:

$$A'_{\text{ромб} \rightarrow \text{мон}} = -T \int \frac{L'}{T^2} dT + RT (i_{\text{ромб}} - i_{\text{мон}}). \quad (60)$$

Но по тепловой теореме Нернста (31) термодинамически неопределенная постоянная этой реакции, происходящей в конденсированном состоянии, должна быть равна нулю; следовательно, получим замечательный результат:

$$i_{\text{ромб}} = i_{\text{мон}}, \quad (61)$$

т. е. химическая постоянная при обоих видоизменениях серы одна и та же, т. е. не зависит от частного вида конденсата и, следовательно, зависит только от химической природы вещества. Этим резуль-

татом, очевидно, справедливым вообще, мы обязаны Нернсту; отсюда ясно, какое значение имеют эти химические постоянные.

Важное соотношение соединяет, далее, химические постоянные λ с отнесенными к 1 моль постоянными энтропии S_λ^0 , которые мы ввели в уравнения (7) и (8) гл. VI. Сродство газовой реакции определяется, согласно уравнению (9а), уравнением:

$$A'_{\text{газообр}} = RT \lg K_p,$$

а при подстановке вместо K_p , т. е. постоянной равновесия закона действующих масс, ее значения по уравнению (25с) главы шестой, это сродство определяется уравнением:

$$A'_{\text{газообр}} = RT \left[\lg B - \frac{A}{T} + C \lg T \right], \quad (62)$$

причем A , B , C — сокращенные обозначения, определенные уравнением (23) той же главы. Именно, в обозначениях этой главы имеем:

$$\left. \begin{aligned} A &= \sum \frac{\nu_\lambda a_\lambda}{R} \equiv \frac{\sum \nu_\lambda m_\lambda a_\lambda'}{R}, \\ \lg B &= \sum \frac{\nu_\lambda b_\lambda}{R} = \frac{1}{R} \sum \nu_\lambda (S_\lambda^0 - C_{p\lambda} - R), \\ C &= \frac{1}{R} \sum \nu_\lambda C_{p\lambda}. \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

Далее, согласно уравнению (29) гл. VI, физическое значение A и C дано уравнением:

$$-Q'_{\text{газообр}} = R(A + CT), \quad (64)$$

где $Q'_{\text{газообр}}$ есть выделенный при газообразной реакции тепловой эффект на моль. Вводя равенство (64) в равенство (62), можем написать последнее уравнение так:

$$A'_{\text{газообр}} = -T \int \frac{Q'_{\text{газообр}}}{T^2} dT + RT \lg B; \quad (65)$$

с другой стороны, согласно уравнению (2) Гельмгольца, это сродство дано уравнением:

$$A'_{\text{газообр}} = -T \int \frac{Q'_{\text{газообр}}}{T^2} dT + JT. \quad (66)$$

Этим выражением мы уже пользовались в уравнении (51); J есть термодинамически неопределенная постоянная, которую, согласно уравнению (53), можно заменить выражением $R \sum \nu_\lambda \lambda$. Следовательно, сравнивая уравнения (65) и (66) и учитывая уравнение (53), имеем:

$$R \lg B = J = R \sum \nu_\lambda \lambda;$$

таким образом, присоединяя уравнение (63), имеем, далее:

$$\sum \nu_{\lambda} (S_{\lambda}^{\circ} - C_{\nu\lambda} - R) = R \sum \nu_{\lambda} i_{\lambda},$$

или

$$i_{\lambda} = \frac{S_{\lambda}^{\circ} - C_{\nu\lambda} - R}{R}. \quad (67)$$

Это уравнение раскрывает связь между химической постоянной i_{λ} и константой энтропии S_{λ}° того же самого вещества в газообразном состоянии.

При этом постоянная энтропии определяется как энтропия на моль данного вещества при температуре $T=1$ и давлении $p=1$, если исходить из известного уравнения для энтропии S_{λ} :

$$S_{\lambda} = C_{p\lambda} \lg T - R \lg p_{\lambda} + S_{\lambda}^{\circ}.$$

Однако можно также вместо p_{λ} ввести объем V_{λ} одного моля, так как $p_{\lambda} V_{\lambda} = RT$. В таком случае получим для S_{λ} эквивалентное уравнение:

$$S_{\lambda} = C_{\nu\lambda} \lg T + R \lg V_{\lambda} + (S_{\lambda}^{\circ} - R \lg R) = C_{\nu\lambda} \lg T + R \lg V_{\lambda} + \bar{S}_{\lambda}^{\circ}. \quad (68)$$

При этом $\bar{S}_{\lambda}^{\circ} = S_{\lambda}^{\circ} - R \lg R$ означает энтропию на моль при температуре $T=1$ и объеме $V_{\lambda}=1$ и иногда называется также *постоянной энтропии*. Между этой постоянной энтропии $\bar{S}_{\lambda}^{\circ}$ и химической постоянной i_{λ} в таком случае существует следующее соотношение:

$$i_{\lambda} = \frac{\bar{S}_{\lambda}^{\circ} - C_{\nu\lambda} + R \lg R}{R}, \quad (69)$$

которым также часто пользуются.

Отсюда видно, что, как мы уже неоднократно отмечали, постоянная энтропии S_{λ}° или $\bar{S}_{\lambda}^{\circ}$ должна иметь совершенно определенное значение, которое можно указать, если известна химическая постоянная i_{λ} . На стр. 343 приведена таблица значений i_{λ} .

Каким путем возможно определить химические постоянные, мы уже изложили в связи с уравнением (56). Представляет принципиальный интерес, что существует еще и другой путь. Именно, как мы изложили в § 51, можно, если известно уравнение состояния, определить давление пара p_{λ} как функцию температуры T . В таком случае это тотчас дает также i_{λ} . К сожалению, в настоящее время этот путь практически невыполним, так как именно при низких температурах все известные уравнения состояния отказываются служить или противоречат теореме Нернста.

Напротив, удалось вычислить химические постоянные газов, пользуясь кинетическими представлениями. Здесь достаточно привести таблицу некоторых значений i_{λ} , определенных экспериментально. При этом следует

заметить, что значение величины i_λ зависит от единиц, в каких измерено τ_λ ; в последующем все измерения сделаны в единицах CGS.

Вещество	i_λ	Вещество	i_λ	Вещество	i_λ
H ₂	11,26	N ₂	13,56	CO	13,70
	15,64	O ₂	15,06	HCl	13,21
H	18,08	Cl ₂	17,30	HBr	15,03
	16,42	Br ₂	19,69	CO ₂	15,91
Na	16,05	J ₂	21,74	H ₂ O	9,36
Pb	19,94	NO	19,01		

78. Теорема Нернста в расширенной формулировке Планка

Теорему Нернста можно выразить в форме, отклоняющейся от уравнения (34), пользуясь понятием *энтропии*. Согласно уравнению (34), должно быть:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_V = 0,$$

или, так как $A' = F_1 - F_2$, т. е. равно происшедшему при реакции уменьшению свободной энергии:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V \right] = 0. \quad (70)$$

Но, согласно определению свободной энергии [ср. уравнение (66) гл. III], имеем:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S;$$

следовательно, теорему Нернста можно, согласно уравнению (70), написать в такой форме:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_1 - S_2) = 0, \quad (71)$$

т. е. в области абсолютного нуля реакции в конденсированных системах протекают без изменения энтропии.

Следует иметь в виду, что здесь указывается не величина самой энтропии, но лишь *разность* ее перед наступлением реакции и после нее. Поэтому S_1 и S_2 могут иметь до и после реакции любые значения, например быть бесконечными; только их разность будет равна нулю, согласно первоначальной теореме Нернста.

Планк в виде опыта расширил это следствие теоремы Нернста. Он утверждает, что при точке абсолютного нуля не только исчезает разность энтропии в конденсированных системах, но что *при точке абсолютного нуля сама энтропия всякого химически однородного твердого или жидкого вещества равна нулю*. Уравнением это выражается

так:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (72)$$

При такой формулировке особенно отчетливо видно, что эта теорема выходит далеко за пределы классической термодинамики (первого и второго начала). Классическая термодинамика определяет энтропию посредством *дифференциального уравнения*, следовательно, только до неопределенной постоянной; здесь же энтропия, напротив, появляется в виде вполне определенной величины. Однако в этом нет ничего неожиданного; в предыдущих параграфах мы уже неоднократно приходили к заключению, что так должно быть.

В дальнейшем мы будем применять теорему Нернста в расширенном понимании Планка, которое, повидимому, оправдалось, и выведем отсюда некоторые замечательные следствия.

Согласно уравнениям (13) и (25) гл. IV, для удельной энтропии s любого однородного вещества справедливы соотношения:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}, \\ \text{b) } \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}. \end{array} \right\} \quad (73)$$

В первом случае приняты как независимые переменные T и p , во втором случае T и v .

Интегрируя оба уравнения, первое при постоянном давлении, второе при постоянном объеме, получим для s следующие значения:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } s = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT + s_0(p, T_0), \\ \text{b) } s = \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T} dT + s_0(v, T_0), \end{array} \right\} \quad (74)$$

причем T_0 есть температура, отличная от нуля. Постоянные $s_0(p, T_0)$ и $s_0(v, T_0)$ помимо зависимости от выбора T_0 , т. е. нижнего предела интеграла, могут зависеть также от давления p или от удельного объема v , что в уравнениях обозначено добавлением аргументов при s_0 .

Согласно теореме Нернста в формулировке Планка в уравнении (72), должны быть справедливы уравнения:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } s_{T=0} = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT + s_0(p, T_0) = 0, \\ \text{b) } s_{T=0} = \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T} dT + s_0(v, T_0) = 0 \end{array} \right\} \quad (75)$$

или также:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } s_0(p, T_0) = \int_0^{T_0} \frac{c_p}{T} dT, \\ \text{b) } s_0(v, T_0) = \int_0^{T_0} \frac{c_v}{T} dT. \end{array} \right\} \quad (76)$$

Следовательно, можно написать оба уравнения (74) так:

$$s = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT, \quad (77)$$

т. е. обобщение теоремы Нернста, данное Планком, формально приводит к тому, что в обоих выражениях для удельной энтропии s постоянные приравняются нулю, и одновременно нижний предел интеграла также принимается равным нулю.

Из этого мы немедленно получаем фундаментальное следствие, что как c_p , так и c_v должны исчезнуть в точке абсолютного нуля, так как в противном случае интегралы (77) были бы расходящимися, т. е. должно быть такое равенство:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0. \quad (78)$$

Это на первый взгляд парадоксальное утверждение вполне подтвердилось исследованиями за последние двадцать лет. Прежде считали, например, удельные теплоемкости элементов существенно постоянными и знали как исключения из этого правила, собственно говоря, только бор, углерод и кремний, которые обнаруживали значительную изменяемость с температурой. Однако исследованиями Бена (Behn) и в особенности измерениями, произведенными в лаборатории Нернста, было установлено, что это поведение, считавшееся раньше *исключением*, есть *правило*, и можно утверждать с достоверностью, в той степени, в какой позволяют это делать имеющиеся налицо исследования, что удельные теплоемкости уменьшаются в соответствии с уравнением (78) до нуля, когда температура достаточно приближается к точке абсолютного нуля.

В следующей таблице приведены в виде примера молярные теплоемкости C_p алмаза, главным образом по работе Нернста¹:

T	C_p в кал
23, 3—40,4	0,00
38,95—46,2	0,00
86,5	0,03
92,1	0,03
205	0,62
209	0,63
220	0,72
222	0,76
243	0,95
262	1,14
284	1,35
306	1,58
331	1,74
358	2,12
413	2,66
1169	5,45

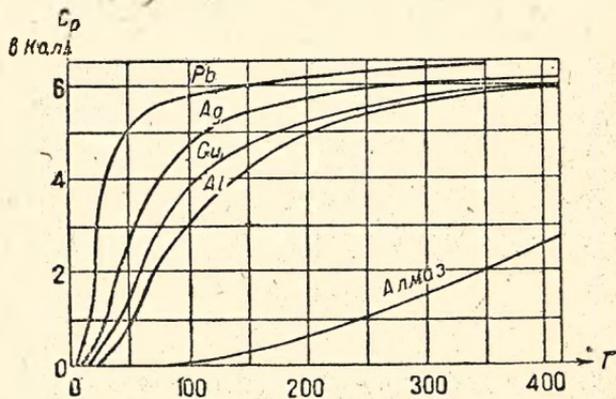


Рис. 47.

¹ Nernst, Der Energieinhalt fester Stoffe, «Ann. d. Phys.», 36, стр. 395, 1911.

Заметим, что алмаз уже при температуре кипения водорода обладает удельной теплоемкостью, не отличающейся от нуля. Совершенно аналогичные результаты получаются также при всех прочих исследованных веществах, только в случае алмаза раньше начинается быстрое уменьшение теплоемкости. На рис. 47 молярные теплоемкости металлов Pb, Ag, Cu и Al нанесены наряду с молярной теплоемкостью алмаза как функции температуры; отсюда видно, что все удельные теплоемкости при падении температуры стремятся к нулю, что соответствует уравнению (78).

Уже раньше, пользуясь первоначальной формулировкой теоремы Нернста, мы получили некоторые сведения относительно удельных теплоемкостей, именно: мы пришли к уравнению (36), утверждающему, что в точке абсолютного нуля удельные теплоемкости строго *аддитивны* (закон Джоуля-Коппа). Наш новый вывод идет дальше и охватывает наше прежнее заключение; именно, он показывает, что эта аддитивность происходит вследствие исчезания всех удельных теплоемкостей.

Сделаем здесь еще одно принципиальное замечание.

Термодинамика, расширенная теоремой Нернста в трактовке Планка, могла доказать, что удельные теплоемкости исчезают в точке абсолютного нуля. Напротив, она не дает формулы для зависимости удельной теплоемкости данного вещества от температуры, и взгляд на рис. 47 в самом деле показывает, что этого нельзя ожидать, так как здесь, очевидно, участвуют *индивидуальные* константы вещества. Положение дела точно такое же, как с уравнением состояния: оно также не дается термодинамикой. Здесь, как и там, следует или подставлять эмпирические выводы, или же обращаться к помощи детальных представлений о строении материи, например к молекулярно-кинетической теории.

Дальнейшее интересное следствие теоремы Нернста в толковании Планка относится к поведению коэффициента объемного расширения твердых и жидких веществ. Именно, согласно уравнению (25) гл. IV, имеем такое соотношение:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (79)$$

Так как коэффициент расширения α определяется уравнением:

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

то уравнение (79) можно переписать так:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -v_0 \alpha. \quad (80)$$

Вычисляя левую сторону дифференцированием уравнения (77), получим:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT; \quad (81)$$

с другой стороны, согласно уравнению (27) гл. IV, имеем:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -T v_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p. \quad (82)$$

Соединяя уравнения (80) и (82), получим:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -v_0 \alpha = - \int_0^T v_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p dT,$$

или

$$\alpha = \int_0^T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p dT = \alpha - \alpha_0,$$

т. е.

$$\alpha_0 = 0.$$

Выразим это словами: коэффициент расширения всякого химически однородного твердого или жидкого тела при температуре абсолютного нуля равен нулю. То же выражается формулой:

$$\lim_{T=0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0. \quad (83)$$

Это заключение соответствует экспериментальным данным, поскольку выяснилось, что все коэффициенты уменьшаются с понижением температуры¹. Однако требуется дальнейшее подтверждение при еще более низких температурах, что представляет большие экспериментальные трудности. Напротив, этот вывод термодинамики, расширенный теоремой Нернста, противоречит всем известным до сих пор уравнениям состояния, например уравнению ван-дер-Ваальса. Это лишний довод за то, что эти уравнения имеют лишь ограниченное значение при низких температурах.

Совершенно такое же заключение вытекает и для термического коэффициента давления.

Из уравнения состояния в дифференциальной форме имеем:

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

следовательно, при $dp = 0$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0,$$

или, вводя коэффициент расширения α :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v_0 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \alpha = 0.$$

¹ E. Grüneisen, Die termische Ausdehnung der Metalle, «Ann. d. Phys.», 33, стр. 33, 1910. Ср. с последним обзором Грюнейзева в «Handbuch d. Physik», т. X, стр. 39 и след., 1926.

Здесь при $T=0$ обращается в нуль также и α , тогда как пропорциональная модулю сжатия величина $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ и v_0 остаются конечными; поэтому

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0.$$

Термический коэффициент давления всякого химически однородного твердого или жидкого вещества при температуре абсолютного нуля равен нулю.

Относительно газов и разбавленных растворов можно повторить то же, что было сказано в предыдущем параграфе. Если допустить, что газовые законы справедливы при всех температурах, то энтропия этих тел не может исчезнуть при $T=0$. Если же, наоборот, потребовать этого исчезновения энтропии ради общности теоремы Нернста в трактовке Планка, то как неизбежное следствие придется признать, что при низких температурах в идеальных газах и в разбавленных растворах наступают явления «вырождения», т. е. отступления от газовых законов.

Алфавитный указатель

- Абсолютная газовая постоянная 91, 101
 — значение ее 92
 Абсолютная масса молекулы 89
 — температура 89
 Абсолютный молекулярный вес 89
 — нуль 347, 348
 Авогадро гипотеза 90
 — закон 92
 Агрегатное состояние 231
 Аддитивность энтропии 156
 Адиабата 129
 Адиабатически изолированный процесс 27, 103
 Адиабатические кривые 105
 Адиабатический закон 104
 — потенциал 169 сл., 173
 — процесс 103, 104, 109, 111, 113, 128
 Адиабатическое условие 27, 104
 Аллотропическое превращение 220 сл.
 Амага (Amagat) 119
 Аммиака получение 294
 Ангстрем (Ångström) 52, 62
 Бабо (v. Babo) 253
 Бакуисс-Роцебом (Bakhuis-Roozeboom) 242
 Бекман (Beckmann) 308
 Бен (Behn) 345
 Бертло (Berthelot) 137, 140, 292, 304, 315, 316, 326, 330, 331
 — его принцип 315, 316
 Бертран (Bertrand) 205, 206
 Бивариантная система 240
 Боденштейн (Bodenstein) 287, 289, 292
 Бойля-Мариотта закон 88, 104
 кривые 104
 Бомба Бертло 137, 140
 Бренстедт (Bronstedt) 221, 318, 333
 Бунзен (Bunsen) 214
 Вааге (Waage) 284
 Ваальс ван-дер-(v. d. Waals) 113, 118, 119, 208
 — его постоянные (таблица) 118
 — уравнение состояния 113
 Вант-Гофф (van't Hoff) 255, 258, 286, 302, 308, 309, 315, 316, 317
 Вассмут (Waszmuth) 195
 Вектор, поток его 16
 Векторная функция линейная 21
 Виганд (Wigand) 333
 Вода, понижение точки замерзания ее 213
 Водородный термометр 169
 Водяной пар, смесь его с водой, численное значение энтропии, энергии и теплосодержания смеси 265
 Возгонка 212 сл.
 — ее давление 212, 214, 215
 — углекислоты, ее теплота 296
 Возможные перемещения 232
 Волна температурная 56 сл. 59
 Второе начало термодинамики 142 сл.
 Выветривание 226
 Вырождение газов 339, 348
 Выход реакции 290
 Вюльнер (Wülner) 253
 Габер (Haber) 294, 328
 Гага (Haga) 195
 Газ идеальный 77 сл., 93, 100 сл. 104, 278 сл.
 — — его диффузия 153
 — — реальный 93, 104, 106, 184 сл., 187 сл., 190 сл.
 Газовая константа абсолютная 91
 Газовая смесь 92, 282 сл.
 — — термодинамическое равновесие ее 282 сл.
 — — уравнение состояния ее 93
 Газовый термометр 89, 168
 Гальванический элемент Данпеля 323
 — — обратимый 324
 Гампсон (Hampson) 190
 Гармонические колебания 60
 Гаусс (Gauss), его теорема 17
 Гейдвеллер (Heydweiller) 304
 Гей-Люссак (Gay-Lussac) 80, 88, 97, 98, 99, 102
 — опыт его 97, 153 сл., 157, 160, 167 сл.
 Гельмгольц (Helmholtz) 76 сл., 171, 174, 259, 316, 326, 327
 — его уравнение 174, 316, 326, 327, 338
 Генинг (Helling F.) 205, 214, 268
 Герц В. (Hertz W.) 314
 Гесс (Hesz) 136
 — его закон постоянства тепловых сумм 136

- Гипербола равносторонняя 105
 Гиперболические функции 51
 Гирн (Hirn) 208
 Главное решение задачи теплопроводности 46, 68
 Главные направления расширения 22
 — оси инерции 22
 — — проводимости 22
 Гольборн (Holborn) 268
 Горстман (Horstmann) 225
 Гофф, вант-255, 258, 302, 308, 309, 315, 316, 317
 Градиент скаляра 21
 — температуры 17 сл., 114
 Градус 72
 Граммкалория 79
 Грамммолекула 90
 Граммэквивалент 330
 Граф (Graf) 227
 Грин (Græn), его теорема 30
 Грюнейзен, Э. (Grüneisen E.) 68, 353
 Гук (Hook), его закон 21
 Гульдберг (Guldberg) 284

 Давление внешнее 85
 — внутреннее 85
 — возгонки (сублимации) 212, 214, 215
 — диссоциации 275, 326
 — испарения 215
 — критическое 117
 — насыщения 209 сл.
 — насыщенного пара 117
 — ожигения (конденсации) 117 208,
 — осмотическое 254, 310
 — относительное изменение его 252, 309
 — отрицательное в жидкостях 115
 — пара, понижение его 254
 — пара разведенных растворов 305 сл.
 — парциальное 310
 — плавления 212, 215
 — понижение его 253
 — превращения 227
 — разведенных растворов 305 сл.
 — раствора 246 сл.
 — реакции 225
 — уравнение состояния для него 309
 Даламбер (d'Alembert), его силы инерции 74
 Дальтон (Dalton), его закон 93, 160, 280
 Даниэля гальванический элемент 323
 Дебрай (Debray) 225
 Действующих масс закон 282 сл., 291, 294, 301, 302
 — — — для неоднородных систем 294
 — — — для растворов 301
 — — — его экспериментальная проверка 287
 Дебре (Despret.) 48, 49, 52
 — его метод 48
 Джиббс (Gibbs) 141, 160, 173, 231, 234, 235, 273, 303, 310, 326
 Джиббс, его парадокс 160
 — его правило фаз 225, 234, 239, 278
 — его тепловая функция 270
 Джоулево тепло 324
 Джоуля-Коппа правило 140, 331
 Джоуля-Томсона опыт 97 сл., 100 сл., 109, 187
 Джоуль Дж. (Joule J. P.) 77, 79, 98, 100 сл., 109, 188
 Диаграмма состояния серы 220, 221
 Диссельхорст (Diesselhorst) 72, 73
 Диссоциация, давление ее 225, 226
 — степень ее 304
 — температура ее 225
 — термическая 225, 294
 Дифференциал полный 83
 Диффузия идеальных газов 153 сл., 160
 — реальных газов 190 сл.
 Дроселирование 188
 Дэви (Davy) 78

 Егер Г. (Jäger G.) 72, 73

 Животная мембрана 258

 Закон Бойля-Мариотта 88, 104
 — Гесса постоянства тепловых сумм 136
 — действующих масс 282 сл., 291, 294, 301 сл.
 — охлаждения Ньютона 26, 48
 — Рауля 254
 — сохранения энергии 83, 74, 76
 — электролиза 324
 Закур (Sackur O.) 326
 Замерзание, точка понижения его 246 сл., 266
 — точка понижения его у разведенных растворов 305 сл.
 Запоздывание конденсации 116
 Затухание пространственное 59
 — коэффициент его 61
 Звук, его скорость 12
 Зеленый (Zeleny) 218
 Значения собственные функций 54

 Идеальные газы 77 сл., 93, 99 сл., 104, 278
 Излучение, его константа 48
 — тепловое 15
 Изменение состояния бесконечно малое 83
 Изобара 129
 Изобарный процесс 101, 107, 110, 112, 128
 Изотерма 105, 129, 260
 — критическая 117
 — реакции 286
 — углекислоты 114
 Изотермически-изобарный потенциал 175, 230, 233
 — процесс 175

- Изотермически-изобарный процесс идеальной газовой смеси 278
 — — неодиной системы 227 сл., 230, 233, 239
 — — разведенных растворов 297 сл.
 — — сжимаемого тела 196
 Изотермические поверхности 32
 Изотермический потенциал 169 сл., 174
 — процесс 105, 109, 111, 113, 129, 169
 Изотермическое сжатие, его работа 106
 Изохора 129
 — реакции 286
 — реакции в а н т - Г о ф ф а 302
 Изохорический процесс 100, 106, 110, 112, 128
 Инвариантная система 240
 Инверсия, ее температура 189
 Индикатор У а т т а 123
 Инерция сила Д а л а м б е р а 74
 — главные оси 22
 Интеграл Ф у р ь е 64 сл.
 Иодистого водорода разложение 292
 Испарение, его давление 215
 Испарение, его теплота 168, 204
 — его теплота внешняя 229
 — его теплота внутренняя 229
 — его теплота как функция температуры кипения 211
 — его теплота у воды (таблица) 205
 — его теплота у растворов 250
 Источник 32
 — мгновенный 67
 — мгновенный единичный 46
 — мгновенный единичный точечный 44, 68
 — отрицательный 32

 К а з е н (Cazin) 208
 К а й е т е (Cailletet) 212
 Калория 10, 71
 — большая 10
 — малая 10
 — при комнатной температуре 10
 — при нулевой точке 10
 К а л ь в е р (Calver) 312
 К а р н о (Carnot S.) 122, 123, 143, 144
 — его круговой процесс 122, 123, 127, 166, 259
 — его круговой процесс в диаграмме М о л ь е 276
 — его круговой процесс для сжимаемых тел 196
 — его круговой процесс обобщенный 128 сл., 167
 Квазистатические процессы 93 сл.
 Квазистатический круговой процесс 152
 — процесс, механическое условие для него 95
 — процесс, термическое условие для него 95

 Килограммометр 79
 Кипение, его точка 8
 К и р х г о ф (Kirchhoff, G.) 53, 149, 151, 329
 — его теорема 329
 К л а п е й р о н (Clapeyron) 204, 206, 211, 212, 220, 225, 246, 285, 305, 337
 К л а у з и у с Р. (Clausius R.) 153, 204, 207, 212.
 — его неравенство 149 сл., 162
 — его принцип (постулат) 145, 162, 164
 — его процесс 145
 К л а у з и у с а - К л а п е й р о н а уравнение 204, 212 сл., 220, 225, 245, 295, 305, 337
 К л е б е (Klebe) 204
 К н е з е р (Kneser A.) 63
 К н о б л а у х (Knoblauch) 204
 Колебания гармонические 60
 К о л ь р а у ш (Kohlrausch) 69, 73, 104
 — его метод электрически нагретого тела 69
 Компонента силы общая 319
 Компоненты напряжения 87
 — независимые 234, 239, 279, 303
 Конвекция тепла 14
 Конденсация, ее давление 117 208,
 — ее запаздывание 116
 Конденсированные системы 327 сл.
 Конечное состояние 143
 Константа газовая R , ее значение 91
 — излучения 48
 — равновесие 284, 289
 Константы термодинамически неопределенные 328
 — химические 334
 Концентрации масс 234, 281
 Концентрация объемная 312
 — раствора 249
 Координаты общие 83
 К о п п (Kopp) 140, 331
 К о р е в (Korev) 333
 Коэффициент давления термический 347, 348,
 — затухания 61
 — машин 165
 — обобщенного кругового обратного процесса Карно 166
 — полезного действия 167
 — процесса 133, 166
 — теплопроводности 21
 — термодинамический 127
 — трения 77
 — распределения 312
 — экономический 290
 К о ш и (Cauchy), его дифференциальные уравнения 33
 Кристаллогидраты 226
 Критические данные (таблица) 118
 Критический объем 117
 Критическое состояние 117
 Круговой процесс 86, 122 сл.

- Круговой процесс К а р н о 122 сл. 123, 259
 — — квазистатический 152
 — — обобщенный 128 сл., 167
 — — с физическими неоднородными веще-
 ствами 259 сл.
 Кручения модуль 182
 Кулон-вольт 325
- Лабильные состояния 219
 Лагранж, (Lagrange) его множи-
 тели 238, 255
 Лаплас (Laplace) 68
 Лед, его точка плавления 8
 Линде (v. Linde) 190, 204
 Линейная векторная функция 21
 Линии теплового потока 32, 69
 — электрического тока 69
 Литр-атмосфера 79
- Майер (Mayer I. R) 77 и сл., 102
 Максвелл (Maxwell) 209
 — его правило 209, 300
 Максимальная работа 172
 Масса молекулы абсолютная 89
 — относительная 89
 Материальная теория тепла 143
 Матис (Mathias) 212
 Мгновенный источник 68
 Мейер (Meuer I.) 116
 Метастабильные состояния 219
 Метод Кольрауша электрически
 нагретого тела 69
 — Неймана 52
 — смещения 11
- Механический эквивалент тепла 79, 80
 Многовариантная система 240
 Множители Лагранжа 238, 255
 Модуль кручения 182
 — сжатия 182, 348
 — упругости 182
 Молекула, ее масса абсолютная 89
 — ее масса относительная 89
 Молекулы 89
 Молекулярный вес 89
 — — абсолютный 89
 — — средний 93, 159
 Моляе (Mollier) 271
 — выражение в его диаграмме круго-
 вого процесса Карно 276
 — его диаграмма 273 сл.
 Моль 90
 — его объем 92
 Молярная концентрация 281
 — теплоемкость 101, 279, 345
 — теплоемкость алмаза 345
 Моновариантная система 240, 242
 Мощность теплового источника 32
 Муссон (Mousson) 213
- Нагретость тела, степень ее 6
 Направления расширения главные 22
- Напряжение, его компоненты 87
 Напряженный ряд (электродвижущая си-
 ла), закон Вольта 7
 Насыщение, его давление 209
 Начало термодинамики второе 142 сл.,
 149 сл.
 — — — общая характеристика его
 142 сл.
 Начало термодинамики первое 74 сл.,
 81 сл.
 — применение его к идеальным газам
 100 сл.
 — применение его к любому однород-
 ному веществу 106 сл.
 — применение его к реальному газу
 142 сл.
 — формулировка его 85
 Начало термодинамики третье 332
 Начальное состояние 142
 Независимые компоненты 234, 278
 Нейман К. (Neumann C.), его сим-
 волика 146
 Нейман Ф. (Neumann F.), метод его
 52 сл.
 Нелетучая соль 247
 Необратимость естественных процессов
 163
 Необратимые процессы 162 сл.
 Неоднородные вещества 259, 294
 Неоднородные физические системы
 200 сл., 227 сл.
 Нернст В. (Nernst W.), 284, 286, 294,
 298, 310 сл., 327 сл., 331, 333, 334 сл.,
 345, 347, 348
 — его закон распределения 310 сл.
 — его тепловая теорема 284, 327 сл.,
 348.
 Несжимаемые тела 193 сл.
 Нормальное состояние 153
 Нулевая точка абсолютная 89, 348
 Ньютон (Newton), его закон охлаж-
 дения 26, 48
- Образование эфира 304
 Обратимые процессы 128, 162 сл., 163
 Обратимый гальванический элемент 323
 Объем критический 117
 — удельный 87
 Объемная концентрация 312, 318
 Одновариантные системы 240, 242
 Однозначность решения 27
 Однородные физические системы 178
 сл.
 Ожижение, его давление 208
 Ольшевский (Olczewski) 190
 Оси главные проводимости 22
 Осмотическое давление, см. давление
 осмотическое
 Оствальд (Ostwald W.) 142
 Отсчета точки 8
 Охлаждение, закон Ньютона 26, 48

- Пар насыщенный 117
 — — давление его 117
 — — удельная теплоемкость его 207, 264
 — ненасыщенный 208
 — относительное изменение давления его 252
 — перегретый 208
 — понижение его давления 253
 Парадокс Джиббса 160
 Парциальное давление 93, 295
 — осмотическое давление 310
 П е а н д е - С е н Ж и л л ь (Péan de St. Gilles), 304
 Первое начало термодинамики — см. начало термодинамики первое
 Перегородка полупроницаемая 258
 Перегретый пар 208
 Переменные внешние системы 237
 — внутренние 237
 Перемещения возможные 232
 Переохлаждение 220
 Regretium mobile 80
 — — II рода 145 сл.
 Петерсон (Pettersen) 149
 Плавление 212
 — его давление 212, 215
 — повышение точки его 213, 214
 — понижение точки его 213
 П л а н к М. (Planck M.) 145, 146, 148, 162, 209, 211, 216, 254, 259, 298, 299, 300, 332, 343
 — его формулировка тепловой теоремы Нерста 343 сл.
 Плоскости симметрии 23
 — — равноценные 23
 Плотность теплового потока 15
 Поверхности изотермические 32, 69
 Пограничная кривая 117, 262
 Пограничные условия 23 сл.
 — — естественные и искусственные 26, 27
 — — однородные и неоднородные 27, 28
 Политропа 129
 — уравнение ее 130
 Политропные кривые 129
 Политропные процессы 128
 П о л ь (Pohl) 87, 289, 290
 Понижение точки замерзания 246 сл., 254, 305
 Поток вектора 16
 Поток тепловой — см. тепловой поток
 П о т т (Pott) 226
 Правило Максвелла 209, 300
 Правило фаз Джиббса 224, 234 сл., 239 сл., 278
 Превращение, его сродство 318
 — его температура 220, 227
 — его теплота 220, 227
 — его теплота внешняя 229
 — его теплота внутренняя 229
 Превращение, его теплота скрытая 202
 — серы 220
 — состояния, скрытая теплота его 259
 — теплоты в работу 105
 Приведенная теплота 152
 Принцип Берто 315, 326
 — Томсена-Берто 326, 330, 331
 Проводимость, ее главные оси 22
 Пространство фаз 239
 Процесс, направление его 143
 — Планка-Томсона 145, 146, 148, 162, 332
 — экзотермический 134, 287, 315, 320
 — эндотермический 134
 Процессы дросселирования 188
 — квазистатические — см. квазистатические процессы обратимые 128, 162 сл., 167
 П ф е ф ф е р (Pfeffer) 258
 Работа 76
 — внешняя 95
 — давления 93 сл.
 — изотермического сжатия 106
 — максимальная 172
 — превращение ее в теплоту 316
 — получение ее из теплоты 105
 Равновесие в растворах 301 сл.
 — зависимость его от давления и температуры 242
 — константа его 284, 289
 — неоднородных веществ, применение к нему закона действующих масс 294 сл.
 — полное неоднородное 245
 — состояние его 143
 — тепловое 5 сл., 7
 — термодинамической газовой смеси 282 сл.
 — условия его 231
 Разведение, его теплота 252, 226
 Разведенные растворы 297 сл., 305 сл.
 Разложение, его температура 225
 Размерность 72 сл.
 — температурной проводимости 72
 — теплопроводности 72
 Распределения коэффициент 312
 Распределение, теорема Нерста 310
 Раствор, давление его пара 247 сл.
 — концентрация его 249.
 — разведенный, давление его пара 305 сл.
 Растворы разведенные 297 сл., 305 сл.
 Расширения коэффициент 88, 347
 Р а у л ь (Raoult) 254, 308
 — его закон 254
 Реакции без изменения объема 134
 — давление их 225
 — с изменением объема 140 сл.
 — экзотермические 134
 — эндотермические 134
 Реакция, ее изотерма 286

- Реакция, ее изохора 286
 — ее температура 138
 Реальный газ 93, 104, 105, 184 сл., 191 сл., 194 сл.
 Рейхер (Reicher) 220
 Реньо (Regnault) 102, 205
 Решение главные задачи теплопроводности 46, 68
 Решения, однозначность их 27
 Ризенфельд (Riesenfeld), 226
 Румфорд (Rumford) 77
 Руфф (Ruff) 222
 Ряд косинусов 64
 — синусов 64
 — смешанный 64

 Свободная энергия 169
 Свободы степень 239
 Связанная энергия 169
 Сера, ее сродство превращения 317
 — ее диаграмма состояния 221
 Сера моноклиническая 220
 — кривая возгонки ее 221
 Сера ромбическая 220
 — давление пара ее 222
 — сродство превращения ее 318
 — теплота превращения ее 221
 — тройная точка ее 222
 Серная кислота, ее производство 288
 Сжатие, его работа 106
 Сжатие изотермическое, его работа 106
 — модуль его 182, 348
 Сжимаемость объемная 182
 Сжимаемые тела 196
 Си ла инерции Даламбера 74
 — трения 76
 — электродвижущая 322 сл.
 Симметрия, плоскости ее 23
 Система, внешние ее переменные 237
 — внутренние ее переменные 237
 — инвариантная 240
 — физически неоднородная 200, сл.
 — физически однородная 178 сл.
 Системы конденсированные 327 сл.
 Скорость звука 12
 Скрытая теплота 202
 Смесь газовая — см. газовая смесь
 Смешение, метод 11
 Смит (Smith) 218
 Собственные значения функции 54, 62
 — функции 62
 — — нормированные 62
 — — разложения по ним 54
 Соль нелетучая 247
 Состояние, его бесконечно малое изменение 83
 — его уравнение 87, 92, 156
 — конечное 142
 — нормальное 153
 — метастабильное 219
 — равновесия 143

 Состояние уравнение ван-дер-Ваальса 113
 — устойчивое 219
 Сохранения энергии закон 74, 75, 83
 Сродство превращения серы 317
 Сродство 315 сл.
 — и электродвижущая сила 322 сл.
 — конденсированных систем 327 сл.
 — мера его 326
 — растворов 331
 — химическая проблема его 320 сл.
 Стабильное состояние 219
 Стабильные состояния 219
 Степень диссоциации 304
 Степень свободы 239
 Сток (отрицательный источник) 32
 Сублимация (взгонка) 212

 Тамман (Тамманн G.) 216, 220
 223, 332
 Температура 6
 — абсолютная 89
 — абсолютная эмпирическая 89
 — градиент ее 17 сл., 214
 — ее связь с тепловым потоком 16 сл.,
 — инверсии 189
 — кипения 212
 — критическая 117
 — определение ее 8
 — превращения 220
 — разложения (диссоциации) 225, 226
 — реакции 140
 — эмпирическая 5 сл.
 Температурная волна 56, 59
 Температурная проводимость 24
 — внешняя 49, 52, 56
 — внутренняя 52, 56
 Температурная шкала абсолютная 168
 — — — эмпирическая 168
 Температурные колебания годовые 61
 Тензор, его главные значения 22, 23
 — симметричный 22
 Тензорный эллипсоид 22
 Тепла кинетическая теория 143
 — вещественная теория 143
 Тепловая конвекция 14
 Тепловая теорема Нернста в формулировке Планка 343
 — — — применение ее к газовым реакциям 335
 — функция 141, 270
 — — при постоянном давлении 141
 Тепловое излучение 14
 — равновесие 5 сл., 8
 Тепловой поток 14 сл., 19
 Тепловой поток и температура, связь между ними 16
 Тепловой поток, нормальная компонента его 25
 Тепловой эффект реакции 134, 315
 — — — зависимость его от температуры 140

- Тепловой, эффект реакции отрицательный 134
 — — — положительный 134
 — — — температурный коэффициент его 139
 Тепловые (термические) линии тока 69
 Теплоемкость газов 12
 — ее измерение 11
 — ее размерность 11
 — жидкостей 11
 — истинная 10
 — при постоянном давлении 12, 100
 — при постоянном объеме 12, 101
 — средняя 10
 — таблица 13
 Теплоемкость удельная 9 сл.
 — ее размерность 11
 — идеальных газов при постоянном давлении 12, 100
 — идеальных газов при постоянном объеме 12, 100
 — измерение ее 11
 — насыщенных паров 207
 — твердых тел 11
 — таблицы 13
 Теплообмен 7
 Теплопроводность 23
 — ее дифференциальное уравнение 23
 — ее дифференциальное уравнение интегралы его 37, 46
 — ее коэффициент 21
 — ее размерность 72
 Теплопроводность линейная 37, 56
 — в бесконечно длинном стержне 65
 — двумерная задача 31
 — метод Дебре 48 сл.
 — метод Ф. Неймана 52 сл.
 — стационарное состояние 48
 — с учетом боковых потерь 48
 — таблица 73
 Теплосодержание 141, 188
 — вычисление его для смеси воды и водяного пара 265 сл.
 Теплосодержания таблицы для воды 271
 Теплота возгонки углекислоты 296.
 — выхода 257
 — испарения 168, 204
 — как форма энергии 77 сл.
 — количество ее 9
 — превращение ее в работу 105
 — превращения 220, 227, 285
 — приведенная 153
 — приведенное количество ее 153
 — разведения 252
 — скрытая 202
 — удельная (теплоемкость) 9
 Термическая диссоциация 225 сл., 294
 Термодинамика первое начало 74 сл., 81 сл.
 — второе начало 142 сл., 149 сл.
 — третье начало 332
 Термодинамически неопределенная постоянная 328, 338
 Термодинамический коэффициент полезного действия 127, 128
 — потенциал газовой смеси 278
 Термометр 5, 7
 — водородный 160
 — его практическое осуществление 6
 Ток, его плотность 15
 — электрический, его линии 69
 Томсен Ю. (Thomsen J.) 225, 292, 315, 316, 326, 330, 332
 Томсон В. (Thomson W.) 61, 82, 98, — 145, 189, 190, 213, — его формула 196,
 Томсон, Джеймс (Thomson James) 213,
 Томсона-Бертло принцип 326, 330, 331
 Томсона-Джоуля опыт 97 сл., 100 сл. 109, 187 сл.
 Томсона-Планка процесс 145, 147, 148, 162, 332
 Точка инверсии 190
 Точка кипения 8
 — — ее изменение 253
 — — ее повышение 246 сл., 253
 — — разведенных растворов 305 сл.
 Точка таяния льда 8
 Точка тройная 215
 — — воды 217
 — — серы 222
 — — углекислоты 217
 Точка четверная 224, 242
 Точки отсчета 8
 Трение, его сила 76
 Трения коэффициент 77
 Тройная точка 215
 Трубка силовых линий 69
 Уатт (Watt J.), индикатор его 123
 Углекислота, диаграмма состояния ее 218
 — диаграмма возгонки ее 218
 — диаграмма испарения ее 218
 — кривая плавления ее 218
 Углерод, теплота возгонки его 296
 Упругости модуль 182
 Уравнение состояния 87 сл., 92
 — Ван-дер-Ваальса 113 сл.
 — неоднородности 27 сл.
 — осмотического давления 310
 — идеальных газов 87
 — несжимаемых тел 193
 — сжимаемых тел 196
 — приведенное 120
 Уравнение условия однородности 27 сл.
 Условия пограничные — см. пограничные условия
 — равновесия 176 сл., 231 сл.
 Устойчивые состояния 219
 Фаза 231, 234
 Фаз правило Джиббса 234

- Фаз число 239
 Фарадей (Faraday), его законы электролиза 324
 Фойгт (W. V. g.) 21, 69
 Форбс (Forbes) 61
 Форкран (de Forstrand) 225
 Фундаментальные значения для воды 217
 Функции гиперболические 51
 — собственные — см. собственные функции
 Функция векторная линейная 21
 Функция тепловая Джиббса 270
 Фурье (Fourier) 64
 — интеграл его 64 сл.
- Химическая постоянная 334
 — и постоянная энтропии 342
 Химических постоянных таблица 343
 Химические реакции без изменения объема 134
 — — с изменением объема 140
- Цельсия шкала 8
- Четверные точки 224, 242
 Число фаз 239
- Шеель (Scheel) 263
 Шкала температурная абсолютная 168
 — эмпирическая 168
 Шкала Цельсия 8
 Шульце, Ф. А. (Schulze, F. A.) 68
- Эйлера теорема 236
 Эквивалент тепла механический 79, 80
 Эквивалентные заряды 325
 Эквипотенциальные поверхности 32
 Экзотермический процесс 134, 287
 Экономический коэффициент 290
 Электрическое нагретое тело, метод Кольрауша 69 сл.
 Электродвижущая сила 322
 Электролиз 324
 Электропроводность 70
 Элемент гальванический Даниэля 323
 — — обратимый 324
 Эмпирическая температура 5 сл.
 Эндотермические и экзотермические реакции 287
 Эндрюс (Andrews) 114, 118
 Энергия внутренняя 82
 — газа 98, 184
- Энергия газовой смеси 278 сл.
 — закон сохранения ее 83
 — закон сохранения ее в механике 74
 — закон сохранения ее обобщенный 76
 — значение ее для насыщенного пара 269
 — идеального газа 100
 — константа ее 280
 — неоднородных систем 227
 — потенциальная внешняя 81
 — потенциальная внутренняя 81
 — разбавленных растворов 297
 Энергия, расчет ее для смеси воды и водяного пара 265
 — свободная 169
 — свободная идеальных газов 170—171
 — свободная реальных газов 184
 — свободная, уменьшение и увеличение ее 171
 — связанная 169 сл.
 — таблица ее для воды 269
 — удельная 86
 — уравнение ее для идеальных газов 97 сл., 120, 135
 — уравнение ее для несжимаемых тел 193 сл.
 — уравнение ее для реальных газов 184 сл.
 — уравнение ее для сжимаемых тел 196 сл.
 Энтропия 153, 156, 165
 — аддитивность ее 156
 — вычисление ее 153 сл.
 — вычисление ее для смеси воды и водяного пара 265 сл.
 — газовой смеси 161, 278
 — идеальных газов 155
 — константа ее 334 сл.
 — неоднородных систем 227
 — несжимаемого тела 193
 — определение ее 153
 — разведенных растворов 303 сл.
 — разность ее 153
 — таблицы ее для водяного пара 266
 — увеличение ее 156, 163 сл.
 — увеличение ее вследствие диффузии 160
 — удельная 156, 299
 — функция ее 153
 Эффект тепловой реакции — см. тепловой эффект реакции
 Эфира образование 304
- Ян (Jahn) 299, 326

Предисловие	
-----------------------	--

Введение. Основные факты и определения.

1. Тепловое равновесие; термометр, эмпирическая температура	5
2. Количество теплоты, т плоемкость	9

Глава I. Теория теплопроводности.

3. Понятие о теплопроводности и о тепловом потоке	14
4. Связь между тепловым потоком и температурой	16
5. Связь между составляющими теплового потока и составляющими градиента температуры	19
6. Дифференциальное уравнение тепл. проводности; пограничные условия	23
7. Общие замечание относительно интегралов при однородных и неоднородных пограничных условиях; однозначность решений	27
8. Стационарное состояние; двухмерная задача	31
9. Частные интегралы уравнения теплопроводности	37
10. Дифференциальное уравнение линейного распространения тепла с учетом боковых потерь тепла; стационарное состояние [способ Дебре (Despretz)]	48
11. Линейное распространение теплоты; способ Франца Неймана (Franz Neumann)	52
12. Линейное распространение теплоты; температурные волны	56
13. Разложение в ряд произвольных функций по собственным функциям	62
14. Интеграл Фурье (Fourier)	64
15. Теплопроводность в бесконечно длинном стержне	65
16. Способ Кольрауша (F. Kohlrausch) электрически нагретого тела	69
17. Размерности; результаты измерений	72

Глава II. Первое начало теории теплоты.

18. Принцип сохранения энергии в механике	74
19. Теплота как новая форма энергии [Ю. Р. Майер (J. R. Mayer), Джоуль (Joule), Гельмгольц (Helmholtz)]	77
20. Первое начало теории теплоты	81
21. Уравнение состояния; идеальные газы	87
22. Работа внешних сил, в частности давления; квазистатические процессы	93
23. Уравнение энергии идеальных газов; опыты Гей-Люссака (Gay-Lussac) и Джоуля-Томсона (Thomson)	97
24. Применение первого начала к идеальному газу	100
25. Применение первого начала к любому однородному веществу	106
26. Уравнение состояния ван-дер-Ваальса (vanderWaals) для реальных газов; применение первого начала к реальному газу	113
27. Круговые процессы; круговой процесс Карно (Carnot)	122
28. Политропические процессы; обобщенный процесс Карно	128
29. Химические реакции без изменения объема	134
30. Химические реакции с изменением объема	140

Глава III. Второе начало теории теплоты.

31. Общая характеристика значения второго начала	142
32. Доказательство вспомогательного положения	143
33. Репетиум mobile второго рода	145
34. Неравенство Клаузиуса; второе начало	149
35. Вычисление энтропии; применение к процессу Гей-Люссака и к диффузии идеальных газов	153
36. Обратимые и необратимые процессы	162
37. Принцип увеличения энтропии	163
38. Общие выводы относительно коэффициента полезного действия термодинамических машин	165
39. Точное определение температуры	167

ОГЛАВЛЕНИЕ

40. Изотермические процессы; свободная и связанная энергия; адиабатический и изотермический потенциалы	169
41. Условия равновесия	176
Глава IV. Физически однородные системы.	
42. Общая формулировка	178
43. Состояние системы определяется двумя переменными	180
44. Энергия, энтропия, свободная энергия реальных газов	184
45. Опыт Гей-Люссака и Джоуля-Томсона с реальным газом	187
46. Диффузия реальных газов	190
47. Несжимаемые (твердые или жидкие) тела при всестороннем давлении	193
48. Сжимаемые (твердые или жидкие) тела при всестороннем давлении	196
Глава V. Физически неоднородные системы.	
49. Формулировка основных уравнений	200
50. Применение к процессу испарения	202
51. Теория закона насыщения	209
52. Применение уравнения Клапейрона-Клаузиуса к плавлению и возгонке (сублимации)	212
53. Тройная точка	215
54. Аллотропическое превращение	220
55. Термическая диссоциация	225
56. Энергия, энтропия, изотермически-изобарный потенциал неоднородной системы	227
57. Общий вывод условий равновесия	231
58. Правило фаз Джиббса (Gibbs)	234
59. Классификация систем по числу степеней свободы и числу компонентов; примеры приложения правила фаз	239
60. Зависимость равновесия от давления и температуры	242
61. Давление пара, повышение точки кипения, понижение точки замерзания раствора	246
62. Осмотическое давление растворов	254
63. Круговые процессы с физически неоднородным веществом	259
64. Численный подсчет энтропии энергии и теплового эффекта для смеси вода—водяной пар	265
65. Применение диаграмм энтропии—температуры и диаграммы Моллье (Mollier)	273
Глава VI. Специальные системы (газы и разбавленные растворы).	
66. Энергия, энтропия и термодинамический потенциал смеси идеальных газов	278
67. Термодинамическое равновесие газовой смеси; закон действующих масс	282
68. Экспериментальная проверка закона действующих масс	287
69. Применение закона действующих масс к равновесию неоднородных веществ	294.
70. Энергия, энтропия, изотермически-изобарный потенциал при разбавленных растворах	297
71. Термодинамическое равновесие в растворах; закон действующих масс	301
72. Повышение точки кипения, понижение точки замерзания, упругость пара и осмотическое давление разбавленных растворов	305
73. Закон распределения Нернста (Nernst)	310
Глава VII. Химическое сродство и тепловая теорема Нернста.	
74. Проблема химического сродства	315
75. Соотношение между электродвижущей силой и сродством	322
76. Тепловая теорема Нернста; сродство конденсированных систем	327
77. Сродство газовых реакций по теореме Нернста; химическая постоянная и постоянная энтропии	334
78. Теорема Нернста в расширенной формулировке Планка	343
Алфавитный указатель	349

Цена 6 р.

переплет о. 50 к.

44-5-4

