А. А. АКОПЯН

ОБЩАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ГОСЭНЕРГОИЗДАТ • 1955

А. А. АКОПЯН
ОБЩАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

А. А. АКОПЯН

ОБЩАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1955 ЛЕНИНГРАД

Центральное место в книге занимают общие основы термодинамики. Главы, посвященные ее применениям к технике, физической химии и химической технологии, играют лишь подчиненную роль и ни в какой степени не претендуют на полноту изложения. Их назначение — иллюстрировать теорию и помочь ее лучшему пониманию.

Связывая с этой же целью отдельные выводы теории с молекулярными представлениями, автор нигде не пользуется элементами кинетической теории, придерживаясь феноменологического изложения термодинамики.

Книга предназначена для лиц, впервые приступающих к изучению термодинамики, а также для инженеров, техников и студентов различных специальностей, которые, будучи знакомы с приложениями термодинамики к той или иной области техники, смогут глубже ознакомиться с ее основами.

Для лучшего усвоения материала главы книги снабжены значительным числом задач.

Автор *Акопян Александр Аркадьевич*

ОБЩАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор *А. А. Арманд* Технич. редакторы *К. П. Воронин* и *Г. Е. Ларионов*

Сдано 28/XII 1954 г. Подписано к печати 10/V 1955 г.
Бумага 60×92¹/₁₆ 43,5 печ. л. Уч.-изд. л. 41,4
Т-03393 Тираж 4 000 экз. Цена 22 р. 20 к. Зак. 1499

Типография Госэнергоиздата. Москва, Шлюзовая наб., 10.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В подавляющем большинстве вышедших за последние 20–30 лет учебных книг по термодинамике центральное место занимают ее применения, основным же положениям термодинамики уделено меньше внимания, чем это диктуется их особенностями, трудной усвояемостью и важностью.

Это объясняется прежде всего быстрым разрастанием применений термодинамики. Однако именно вследствие этого пользование шаблонами становится недопустимым и только хорошее знание основ может обеспечить желание и уменье применять термодинамику при разрешении задач, выдвигаемых наукой, техникой и народным хозяйством нашей страны.

Таким образом, кроме книг прикладного характера, могут быть полезными и такие, цель которых — дать правильное и полное представление об основных положениях термодинамики и тем самым подготовить к ее применению.

Для этого, мне кажется, должны быть:

обстоятельно, тщательно и доступно изложены основы термодинамики;

логически строго выведены следствия из них и даны подробно разработанные примеры применения.

При составлении настоящей книги я стремился реализовать эту программу и, избегая упрощения, расчленить и уменьшить трудности, возникающие при изучении термодинамики.

Применения термодинамики многочисленны и разнообразны. Однако здесь рассмотрена только их малая часть. Это было необходимо, чтобы иметь возможность обстоятельно изложить весь материал.

Так как к тому же разбор разрозненных примеров мне представляется менее полезным, чем рассмотрение систематических применений к отдельным областям, то в книге применения ограничиваются простейшими или важнейшими вопросами, относящимися к теплотехнике, физической химии и химической технологии.

Таким образом, очень большому числу вопросов, отчасти весьма интересных, существенных или представляющих интерес новизны, вовсе не уделено места, и поэтому книга не может дать представления об исключительном разнообразии применений

термодинамики. Как уже сказано, ее цель — дать только представление об основах термодинамики (и отчасти ее методах).

Вот неполный перечень вопросов, которые вовсе не затронуты в книге: теория паровых и газовых турбин, реактивных двигателей и ядерных реакторов; теория электрохимических процессов, электрических и магнитных явлений; теория поверхностных явлений и адсорбции; получение очень низких температур и свойства различных тел, например гелия, при этих температурах; теория упругих и пластических деформаций; теория растворов; «термодинамика атмосферы», «термодинамика звезд», «термодинамика сплавов»; так называемые «переходы второго рода»; современная теория необратимых стационарных явлений и т. д. Последнему вопросу, как и теории адсорбции, теории «сверхпроводимости», в последние годы уже посвящаются отдельные книги.

Из новых книг на русском языке, где приложения термодинамики к физическим явлениям изложены хорошо, хоть иногда и очень кратко, нужно указать на две:

П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, Гостехиздат, 1948.

М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, Гостехиздат, 1951.

Решение задач как теоретического, так и прикладного характера совершенно необходимо для приобретения самостоятельности в пользовании термодинамикой.

Прикладные задачи можно найти в любом задачнике по термодинамике; эти сборники почти не содержат теоретических задач. Хорошими книгами являются:

В. А. Кириллин и А. Е. Шейндлин, Сборник задач по технической термодинамике, Госэнергоиздат, 1949.

М. Х. Карапетьянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, 1950.

В целях экономии места в настоящей книге помещены задачи преимущественно теоретического характера; их назначение — иллюстрировать теорию и помочь ее лучшему усвоению.

Объем книги велик. Однако нужно иметь в виду, что общей теории посвящены только гл. 1—7, 10 и 12—14, остальная же часть содержит приложения термодинамики к теплотехнике (гл. 8, 9, 11 и 15—17) и изложенные совершенно независимо от них применения к химии и химической технологии (гл. 18—22).

Таким образом, для читателей, интересующихся только теплотехническими или только химическими приложениями термодинамики, объем оказывается не очень большим.

Несмотря на то, что часть общих положений термодинамики выражается неравенствами, а ее количественные соотношения нередко не могут быть использованы из-за отсутствия необходимых данных, качественный анализ в термодинамике мало распространен и не нашел еще признания.

Здесь качественный анализ широко использован.

В начале же книги (гл. 5 и 7) дан не претендующий на строгость элементарный вывод части условий устойчивости равновесия, определяющих знаки некоторых частных производных; установлено «правило знаков восьми величин», указаны способы определения в любой системе знака теплоты произвольного обратимого процесса по знаку одного из них и знака теплоемкости по расположению линии процесса в координатной системе $p - V$.

В последующих главах на основе качественного анализа получен ряд результатов, из которых некоторые существенны.

Наиболее важными я считаю законы смещения равновесия в их совершенно общей форме, не оставляющей места возражениям, возникавшим не раз на протяжении 50 лет.

Также существенен результат, устанавливающий взаимное расположение обратимой и необратимой адиабат и тем непосредственно приводящий к постулату Каратеодори.

Я стремился к тому, чтобы новые понятия и важные положения вводились последовательно, по одному, и только после того, как предыдущее изложено с полнотой, достаточной для усвоения.

В этой связи следует отметить, что в книге первое начало без его сочетания со вторым применено гораздо шире, чем обычно. При этом имелось в виду как можно полнее обрисовать первое начало и его возможности и вместе с тем показать на примерах (гл. 7 и 8), что далеко не все вопросы могут быть разрешены при его помощи; наконец, предполагалось, что навыки и приемы, которые таким образом выработаются, будут очень полезны при применениях второго начала или совместных применениях обоих начал.

В книге немало случаев, когда одна и та же зависимость выведена различными способами в различных местах. Это сделано по следующим соображениям.

Хотя теперь уже общепризнано, что при выводе каких-нибудь соотношений наиболее удобными являются — ввиду простоты и единообразия — аналитические методы, основанные на общих положениях термодинамики, однако нельзя вовсе пренебрегать и другими приемами. Один из них — метод циклов, — еще недавно широко распространенный, использован в гл. 13.

Кроме того, использованы совершенно частные приемы вывода с целью иллюстрации каких-нибудь отдельных положений.

Неоднократно предпринимавшиеся в последнее время попытки облегчить восприятие термодинамики при помощи элементов кинетической теории не оказались успешными.

Причина неудачи кроется, очевидно, в том, что для освещения большинства вопросов термодинамики нужны не элементы, а математически разработанные основы кинетической теории и статистической механики. Они же доступны только лицам с более широкой, чем обычно, математической подготовкой и в свою

очередь являются источниками затруднений для большинства лиц, изучающих термодинамику.

Поэтому в книге кинетическая теория не использована. Однако, и не прибегая к кинетической теории или статистической механике, можно объяснить некоторые общие положения и результаты при помощи простых, всем хорошо знакомых молекулярных представлений. Это и сделано в различных местах книги (например, в гл. 12 с целью объяснить постулаты Клаузиуса и Томсона и установить границы применимости второго начала термодинамики).

Мне представляется, что книга может оказаться полезной студентам различных специальностей: химикам, физикам и будущим инженерам. При этом возможно, что для некоторых категорий читателей материал гл. 1 и 2 и отдельные места в других главах покажутся изложенными излишне подробно.

Но эта книга — результат долголетнего преподавания, и опыт привел меня именно к этому уровню изложения.

Приношу искреннюю и глубокую признательность профессорам К. В. Астахову, И. И. Новикову и А. А. Гухману, рецензировавшим книгу: рецензии и вызванные ими беседы привели к значительным изменениям текста. Я также весьма признателен проф. М. П. Вукаловичу, организовавшему обсуждение рукописи кафедрой теоретических основ теплотехники МЭИ, всему коллективу кафедры и проф. В. А. Кириллину за критику и полезные советы.

Особенно я благодарен редактору А. А. Арманду за исключительно внимательное отношение и настойчивость в устранении ряда недостатков.

Автор

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3
Введение 13

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

Глава первая. **Термодинамические системы. Газы.**

1-1. Признаки. Однородность 17
1-2. Системы, рассматриваемые в термодинамике 19
1-3. О взаимной зависимости признаков системы 20
1-4. Коэффициенты объемного расширения, сжимаемости и термической упругости 22
1-5. Характеристическое уравнение однородной системы (уравнение состояния) 28
1-6. Уравнение состояния идеального газа 31
1-7. Законы идеальных газов 32
1-8. Смеси идеальных газов 35
1-9. Отклонения от свойств идеальных газов. Диаграмма $pv-p$ 37
1-10. Изотермы реальных газов 39
1-11. Коэффициенты γ_t, α_p и β_v реальных газов 42
1-12. Коэффициент α_p реальных газов 45
1-13. Термодинамическое состояние, его параметры и функции 47
1-14. Историческая справка 50

Глава вторая. **Предварительные сведения о системе жидкость—пар**

2-1. Упрощающие допущения. Насыщенные жидкость и пар 53
2-2. Зависимость давления от температуры 54
2-3. Удельные объемы насыщенных жидкости и пара 57
2-4. Изотермы чистого вещества 61
2-5. Изотермы чистого вещества (продолжение) 67
2-6. Общее условие изотермической устойчивости равновесия 69
2-7. Состав. Линии постоянного состава 75
2-8. Параметры системы жидкость—пар 83

Глава третья. **Работа**

3-1. Работа силы. Теорема живых сил 85
3-2. Потенциал. Потенциальная энергия 86
3-3. Работа давления 89
3-4. Примеры вычисления работы давления системы 92
3-5. Зависимость работы давления от процесса 96

Глава четвертая. **Теплота**

4-1. Температура и теплота 100
4-2. Термометры; абсолютная температура; количество тепла 104
4-3. Теплоемкости; скрытые теплоты 107

4-4. Адиабатные процессы 112
4-5. Сравнение влияний теплоты и внешней работы 114

Глава пятая. **Процессы, циклы**

5-1. Примеры различных процессов 116
5-2. Прямые, замыкающие и обращенные процессы 119
5-3. Примеры и особенности обращенных процессов 121
5-4. Изменения в среде, вызываемые процессами 125
5-5. Понятия „обратимость" и „необратимость". Примеры 129
5-6. Обратимость и равновесие 134
5-7. О возможности изображения процесса на диаграмме 136
5-8. Необходимые условия устойчивости равновесия 137
5-9. Необходимые условия устойчивости равновесия (продолжение) . . 141
5-10. Некоторые свойства обратимой адиабаты 145
5-11. Об одной математической зависимости 149
5-12. Циклы 152
5-13. Примеры циклов 153
5-14. Работа в течение цикла 155
5-15. Взаимодействие системы и среды 158
5-16. Несколько теорем об интегралах 159

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

Глава шестая. **Первое начало**

6-1. Об одном общем свойстве циклов. Вечный двигатель первого рода 167
6-2. Формулировка первого начала термодинамики. Внутренняя энергия 169
6-3. Непосредственные следствия и некоторые применения первого начала 173
6-4. Сопоставление внутренней энергии, теплоты и работы 177
6-5. Внутренняя энергия системы, состоящей из частей. Расчленение приращения внутренней энергии 179
6-6. Случаи, когда теплота и работа не зависят от процесса. Законы Гесса 181
6-7. Применения равенства (6-18) к системам с тремя параметрами . . 186
6-8. Применения равенства (6-18) к системам, число параметров которых больше трех 190
6-9. Смеси идеальных газов 195
6-10. Теплосодержание системы (энтальпия) 196
6-11. Теплоемкости C_v и C_p 200
6-12. Некоторые применения правил начального и конечного состояний . . 202
6-13. О работах М. В. Ломоносова 207

Глава седьмая. **Применения первого начала к обратимым процессам**

7-1. Выражение первого начала в случае механически обратимых процессов 213
7-2. Теоремы о теплоте элементарных обратимых процессов 214
7-3. Связь между теплоемкостью обратимого процесса и его изображением на диаграмме p—V 219
7-4. Зависимость теплоты процесса от расположения его линии 225
7-5. Зависимости между теплоемкостями различных обратимых процессов 229
7-6. Зависимости между теплоемкостями различных обратимых процессов (продолжение) 231
7-7. Определение зависимостей между коэффициентами C_p, C_v, l, b, α и β 233
7-8. Теплоемкости и скрытые теплоты обратимых процессов как функции состояния 235

Глава восьмая. **Применение первого начала к системе жидкость — пар**

8-1. Некоторые свойства системы жидкость — пар 242
8-2. Различные теплоемкости в системе жидкость — пар 244
8-3. Выражение для DQ в системе жидкость — пар 246
8-4. Теплоемкости $C_{m'',\gamma}$ и скрытые теплоты L, λ 248
8-5. Теплоемкости $c_{v'}$, c', γ'; $c_{v''}$, c'', γ''; γ 254
8-6. Обратимые адиабаты на диаграмме $p - V$ 258
8-7. Обратимые адиабаты на диаграмме $p - V$ (продолжение) 261
8-8. Линии постоянного теплосодержания (изэнтальпы) на диаграмме $p - V$ 269
8-9. Изэнтальпы на диаграмме $p - V$ (продолжение) 272

Глава девятая. **Теория изодинамических процессов. Дросселирование**

9-1. Теория изодинамических процессов 280
9-2. Дросселирование 283
9-3. Теория дросселирования 285
9-4. Изменения, вызываемые дросселированием 288
9-5. Температурный эффект дросселирования 290

Глава десятая. **Свойства идеального газа**

10-1. Определение идеального газа 299
10-2. Свойства идеального газа, вытекающие из его определения . . . 300
10-3. Свойства идеального газа, вытекающие из его определения (продолжение) 305
10-4. Несколько общих соотношений 307
10-5. Уравнения обратимой адиабаты идеального газа 308
10-6. Работа давления в обратимо-адиабатическом процессе идеального газа 313
10-7. Основное свойство цикла Карно в идеальном газе 314
10-8. Обобщение теоремы (10-57) 317
10-9. Политропические процессы 320
10-10. Некоторые свойства политропических процессов 322

Глава одиннадцатая. **Наиболее общее выражение первого начала. Теория течения**

11-1. Наиболее общее выражение первого начала 330
11-2. Стационарное течение 332
11-3. „Расход", „уравнение непрерывности" 334
11-4. Основная зависимость 335
11-5. Замечания о зависимостях (11-7) и (11-12) 338
11-6. Течение и скорость звука 341
11-7. Течение при постоянном удельном объеме 344
11-8. Течение газообразной системы 346
11-9. Течение газообразной системы, уравнение адиабаты которой $pv^n = \text{const}$ 354

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

Глава двенадцатая. **Второе начало**

12-1. Недостаточность первого начала 359
12-2. Источники тепла 361
12-3. Циклы с одним источником 365
12-4. Примеры циклов с одним источником 365
12-5. Второе начало термодинамики 369
12-6. Следствия второго начала 372
12-7. Некоторые свойства обратимых адиабат и изотерм 375

12-8. Некоторые свойства обратимых адиабат и изотерм (продолжение) 379
12-9. Обратимые и необратимые адиабаты 382
12-10. Постулат Клаузиуса 385
12-11. Второе начало термодинамики в свете молекулярных представлений 392

Глава тринадцатая. **Цикл Карно и его применения**

13-1. Образование обратимого цикла с одним источником из двух обратимых циклов Карно 396
13-2. Следствие теоремы, доказанной в § 13-1 399
13-3. Некоторые свойства цикла Карно 402
13-4. Элементарные циклы, эквивалентные циклу Карно 407
13-5. Формула Клапейрона; скрытые теплоты l, b 409
13-6. Применения зависимостей, полученных в предыдущем параграфе 412
13-7. Температурные эффекты изодинамического и изэнтальпического процессов 416
13-8. Свободная энергия 419

Глава четырнадцатая. **Энтропия**

14-1. Целесообразность перехода от циклов к процессам при выражении второго начала 424
14-2. Определение энтропии 424
14-3. Некоторые свойства энтропии 427
14-4. Применения энтропии 431
14-5. Соединение первого и второго начал 437
14-6. Законы взаимности 438
14-7. Энтропия идеального газа 442

Глава пятнадцатая. **Элементы теории тепловых (термических) машин**

15-1. Тепловые машины: двигатели и „насосы" 445
15-2. Характерные особенности циклов двигателей и насосов 446
15-3. Изотермы и адиабаты на диаграмме T—S 448
15-4. „Средняя" и „эффективная" температуры 450
15-5. Цикл Карно, эквивалентный данному 453
15-6. Термический к. п. д. теплового двигателя 455
15-7. Двигатель, совершающий адиабатно-политропический цикл 461
15-8. Холодильные и нагревательные машины 465
15-9. Термические к. п. д. холодильной и нагревательной машин 466

Глава шестнадцатая. **Диаграммы $T-S$ и $H-S$**

16-1. Определение теплоемкости на диаграмме $T-S$ 472
16-2. Изобары, изохоры и изэнтальпы на диаграмме $T-S$ 474
16-3. Диаграмма $T-S$ для системы жидкость — пар 478
16-4. О производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$ 484
16-5. Линии различных процессов на диаграмме $H-S$ энтальпия — энтропия 485
16-6. Диаграмма энтальпия — энтропия для системы жидкость — пар . . 490
16-7. Диаграмма $H-S$ для системы жидкость — пар (продолжение) . . 495

Глава семнадцатая. **Циклы тепловых машин. Получение низких температур и сжижение газов**

17-1. О рабочем веществе 501
17-2. Цикл Рэнкина 501
17-3. Поршневые двигатели внутреннего сгорания 503

17-4. Компрессор 511
17-5. Холодильные машины 513
17-6. Машины для сжижения газов 516

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

Глава восемнадцатая. **Теория термодинамического равновесия**

18-1. Различные случаи равновесия 520
18-2. Критерии обратимости в качестве критериев равновесия 522
18-3. Критерий обратимости и равновесия в термически изолированных системах 524
18-4. Простейшие применения критерия [18-Е] 526
18-5. Критерии равновесия систем при постоянной температуре 531
18-6. Критерии равновесия систем при постоянной температуре (продолжение) 537
18-7. Еще один признак равновесия 540
18-8. Эквивалентность различных критериев равновесия 541

Глава девятнадцатая. **Равновесие смеси идеальных газов. Общие условия равновесия гетерогенных систем**

19-1. Внутренняя энергия и энтропия идеальных газов 543
19-2. Энтальпия, свободная энергия и термодинамический потенциал смеси идеальных газов 546
19-3. Уравнение реакции и некоторые частные производные 548
19-4. Уравнение равновесия смеси идеальных газов 554
19-5. Зависимость состава равновесной смеси идеальных газов от объема и температуры 560
19-6. Условия равновесия системы жидкость — пар 565
19-7. Гетерогенные системы в общем случае. Фазы; компоненты 568
19-8. Химический потенциал 572
19-9. Основное условие равновесия гетерогенных систем 579
19-10. Вариантность. „Правило фаз" 582
19-11. Классификация гетерогенных систем по вариантности 584

Глава двадцатая. **О законах смещения термодинамического равновесия**

20-1. Что такое законы смещения равновесия 588
20-2. Экстенсивные и интенсивные величины. Термодинамическая связь 590
20-3. Законы смещения равновесия, непосредственно выводимые из второго начала 594
20-4. Некоторые следствия теоремы [20-Б] 598
20-5. Применения теоремы [20-Д] 601
20-6. Различные выражения теоремы [20-Б] 606
20-7. Частный случай 608
20-8. Вспомогательная теорема 608
20-9. Закон смещения равновесия, аналогичный [20-Б] 611

Глава двадцать первая. **Двухфазные двухкомпонентные смеси**

21-1. Двухфазные двухкомпонентные смеси 616
21-2. Сравнение однокомпонентной системы с двухкомпонентной . . . 616
21-3. Изотермы двухкомпонентной системы на диаграмме $p — V$ 618
21-4. Ретроградная конденсация и ретроградное парообразование . . . 621
21-5. Линия $p — t$ двухкомпонентной системы 623
21-6. Некоторые зависимости между составами фаз и их массами . . . 624
21-7. Некоторые частные случаи 627

21-8. Диаграмма давление — состав 628
21-9. Диаграмма давление — состав (продолжение) 633
21-10. Теорема Коновалова 635
21-11. Теоремы Коновалова (продолжение) 641
21-12. Диаграмма температура — состав 643
21-13. Краткие сведения о применениях теории двухфазных двухкомпонентных систем с паровой фазой 646
21-14. Элементарная теория колонных аппаратов с тарелками 650

Глава двадцать вторая. **Теорема Нернста**

22-1. Задача, выдвинутая Нернстом 653
22-2. Изотермо-изэнтропические и изотермо-адиабатные состояния; их общие свойства 656
22-3. Свойства изотермо-адиабатных и изотермо-изэнтропических состояний 661
22-4. Гипотеза Нернста 664
22-5. Следствия гипотезы Нернста 675
22-6. Химическая константа и зависимость Нернста 680
22-7. Принцип адиабатной недостижимости абсолютного нуля. Идея М. Планка 685
Предметный указатель 688

ВВЕДЕНИЕ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

1°. Представление о том, что тела не являются сплошными, а состоят из мельчайших частиц, разделенных промежутками, восходит ко времени греческих философов.

Даже в самом примитивном виде это представление объясняет ряд явлений и свойств тел. Так, предположение, что молекулы газа движутся прямолинейно, пока не ударятся о стенки сосуда или друг о друга, совершенно просто объясняет способность газов расширяться до любого объема и смешиваться в любых пропорциях.

Весьма важные успехи в химии связаны с идеей, что молекулы химических элементов состоят из одинаковых «неделимых» атомов, молекулы же каждого химического соединения вполне одинаковы, но образованы различными атомами. В частности, этим вполне объясняется, почему два химических элемента не могут соединяться в любых пропорциях.

Когда выяснилась несостоятельность теории теплорода, оказалось естественным рассматривать теплоту как результат хаотического движения частиц тела.

Крайне упрощенное предположение, что молекулы идеального газа — упругие шарики (материальные точки), не взаимодействующие друг с другом, приводит не только к установлению причины давления, оказываемого газами на стенки сосуда, но и к уравнению Бойля-Мариотта, а также к связи между абсолютной температурой и средней кинетической энергией поступательного движения молекулы.

На этих же предположениях оказалось возможным основать исследование внутреннего трения, теплопроводности и диффузии газов, причем результаты, иногда неожиданные, получили экспериментальное подтверждение.

Детальное рассмотрение движения отдельных молекул практически невозможно ввиду их чрезвычайно большого числа. Однако в подробном рассмотрении движения каждой молекулы нет вовсе необходимости, так как нас интересуют не отдельные молекулы, а те наблюдаемые и измеримые «средние» величины (например, давление, температура, теплоемкости и т. п.), которые вытекают из свойств и движения частиц.

Такие средние результаты получаются на основе теории вероятностей.

2°. Вполне уместен вопрос, могут ли быть построены физические законы на понятии вероятности, если по смыслу этих законов одинаковые условия неизбежно должны приводить к одинаковым явлениям, между тем как на основе теории вероятностей можно установить только вероятность какого-либо события, а не утверждать, произойдет оно или нет.

Объяснение этого противоречия кроется в непрестанности движения частиц и их чрезвычайно большом числе, даже в телах малых размеров. Эту мысль можно иллюстрировать следующим примером.

Пусть в цилиндре имеются две одинаковые частицы, находящиеся в постоянном движении, не взаимодействующие друг с другом и не подверженные действию внешних сил. Мысленно разделив цилиндр на две равные части легко убедимся, что одинаково возможно, чтобы в рассматриваемый момент в каждой части было по одной частице или чтобы обе частицы оказались в одной половине цилиндра.

Вследствие этого плотность в каждой половине будет скачками изменяться от 0 до $\frac{2m}{V}$, где m — масса каждой частицы, а V — объем половины цилиндра.

Если в цилиндре не две, а 200 частиц, то легко допустить, что в каждой половине число частиц может колебаться от 95 до 105, но трудно представить себе, чтобы в некоторый момент все 200 частиц собрались в одной половине цилиндра, а в другой не оказалось ни одной. Следовательно, при 200 частицах плотность в каждой половине будет систематически колебаться не от 0 до 200, а скажем, от $95\frac{m}{V}$ до $105\frac{m}{V}$. Более сильные колебания будут редкими.

Если цилиндр наполнен газом, число молекул которого равно, например, 10^{23}, то ввиду движения молекул колебания плотности в каждой половине должны иметь место, но будут ничтожно малы. Большие колебания хотя и возможны, но столь мало вероятны, что практически никогда не возникнут.

Итак, по нашим обычным представлениям о физическом законе необходимо, чтобы при равновесии плотность газа в обеих половинах была совершенно неизменной и одинаковой, между тем это невозможно ввиду постоянного движения молекул. Закон же, опирающийся на теорию вероятностей, утверждает, что плотность не может не изменяться, однако колебания плотности будут ничтожно малыми, недоступными измерению, если число молекул газа очень велико.

3°. Рассмотрение вопросов, упомянутых в п. 1°, а также других еще более сложных вопросов показало целесообразность и

возможность установления ряда весьма общих положений и единого метода исследования.

Так была создана дисциплина, которую называют статистической механикой или статистической физикой.

В ее основе лежит простая мысль, что свойства тела должны определяться свойствами его частиц и характером их движения.

Опираясь на общие законы динамики и теорию вероятностей, статистическая физика устанавливает свойства систем, находящихся в равновесии, и общий характер процессов, происходящих в неравновесной системе.

Одной из ценных ее особенностей является то, что ряд общих результатов может быть получен без подробного знания свойств молекул и одинаково применим ко всем телам (например, «теплоемкость C_v при постоянном объеме не может быть отрицательной», давление не зависит от размеров молекул и т. п.).

Часть же общих результатов статистической механики касается свойств, которые меняются от тела к телу. Таково, например, положение «Теплоемкость тела при постоянном объеме пропорциональна числу степеней свободы», так как число степеней свободы определяется особенностями молекулы.

4°. За последние 20—25 лет статистическая механика стала особенно полезной. Благодаря очень большим успехам физики, было вместе с тем выяснено, что законы обычной механики неприменимы к микрочастицам материи. Это привело к созданию так называемой «квантовой механики», управляющей микрочастицами. Одной из особенностей квантовой механики является то, что она органически связана с понятием вероятности.

5°. Той же цели — установлению свойств равновесных систем и общего характера процессов, происходящих в неравновесной системе — служит и «феноменологическая термодинамика», короче называемая просто термодинамикой.

Однако термодинамика не только не исходит из существования и свойств элементарных частиц, но обычно и не пользуется никакими представлениями о структуре тел.

Основу термодинамики составляют два совершенно общих, имеющих экспериментальное происхождение положения (первое и второе начала), ни в какой мере не опирающихся на микроструктуру тел, но объясняемых отчасти (первое начало) или полностью (второе начало) молекулярной структурой материи и весьма большим числом молекул.

Возникновению термодинамики способствовали запросы техники и промышленности, а именно стремление к созданию экономичных тепловых двигателей.

Параллельно с тем, как в термодинамике разрабатывались основные положения теории тепловых двигателей, были выяснены полная общность основных положений самой термодинамики, ее

чрезвычайная эффективность в установлении новых, еще неизвестных закономерностей, в уточнении существующих.

Вскоре на термодинамику стали опираться при исследовании самых различных вопросов физики и химии.

6°. Очевидно, те результаты первого и второго начал термодинамики, которые выведены без каких-либо предположений о структуре рассматриваемой системы и ее особенностях, имеют совершенно общий характер и одинаково относятся ко всем телам (например, $C_v > 0$; $C_p > C_v$, где C_p — теплоемкость при постоянном давлении).

Нередко эти общие зависимости получаются в виде соотношений (чаще всего дифференциальных соотношений), устанавливающих связь между различными свойствами одной и той же системы в равновесном состоянии (например, $C_p = C_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$, где p, V, t — давление, объем и температура системы, или утверждения, что теплота изотермического увеличения объема и теплота изобарного увеличения объема в одной и той же системе должны иметь один и тот же знак, а при одинаковом увеличении объема отношение второй теплоты к первой всегда больше единицы, и т. п.).

7°. Опираясь только на основные положения термодинамики, можно прийти к зависимостям совершенно общего характера. Получить зависимости, относящиеся к какому-нибудь одному телу или группе родственных тел, можно лишь используя наряду с обоими началами термодинамики какие-нибудь характеристики рассматриваемого тела или группы тел.

В настоящее время, там где знание микроструктуры это позволяет, определяют приемами статистической механики одну из важных характеристик системы (энтропию, свободную энергию) и затем дальнейшее исследование продолжают средствами термодинамики.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ГАЗЫ

1-1. ПРИЗНАКИ. ОДНОРОДНОСТЬ

1°. Признаками мы называем все, чем одно тело отличается от другого. Так, например, газ, содержащийся в баллоне A, может отличаться от газа в баллоне B температурой, давлением, массой, объемом, химическим составом, коэффициентом преломления и т. п. Два куска серы могут различаться по кристаллической структуре: структура одного куска ромбическая, другого — моноклиническая.

Таким образом, объем, масса, давление, температура, агрегатное состояние, кристаллическая форма, коэффициент преломления, диэлектрическая постоянная и т. д. — суть признаки.

Нужно иметь в виду, что не все признаки одинаково важны. Так, например, когда масса и объем системы велики, а поверхность сравнительно мала, влияние поверхностного слоя пренебрежимо мало, и поэтому форма и величина поверхности, а также их изменения не влияют на другие признаки.

В дальнейшем под признаками мы будем понимать только такие, которые оказывают существенное влияние на другие признаки.

Численные значения некоторых признаков (например, веса, температуры, давления, удельного объема и т. п.) определяются посредством приборов (весы, термометр и т. п.). Несколько дальше (гл. 6 и далее) мы познакомимся с признаками, численные значения которых нам неизвестны, и могут быть определены только изменения этих численных значений.

В последующем слова «значение признака» нужно понимать как численное значение признака.

Мы будем называть термодинамической системой или, короче, системой часть пространства, содержащее какое-нибудь тело или совокупность тел, образованную весьма большим числом частиц, при условии что для этой части пространства имеет смысл понятие температуры.

Полезно сравнить механическую систему с термодинамической. На первую, со стороны тел, не входящих в систему, дей-

ствуют силы, называемые внешними и могущие совершать работу. На термодинамические системы тоже действуют внешние силы, обычно совершая работу (положительную или отрицательную).

Кроме того, термодинамическая система обычно получает от окружающей среды (т. е. от внешних тел) или отдает ей теплоту.

Понятия теплоты и температуры, чуждые механике, играют весьма существенную роль в термодинамических системах.

2°. Все признаки можно разбить на две группы. Представим себе систему A разделенной на произвольные части A_1, A_2... При этом некоторые признаки системы A будут обязательно отличаться от тех же признаков частей A_1, A_2... системы. Например, объем и масса системы A обязательно будут больше объема и массы отдельных частей A_1, A_2... системы.

Другие же признаки системы A могут оказаться одинаковыми с признаками частей A_1, A_2... Например, плотность части A_1 может оказаться равной плотности системы A, температура, давление, химический состав какой-нибудь части системы и всей системы могут быть одинаковыми.

Признаки, которые не могут быть одинаковыми для всей системы и отдельных ее частей, назовем экстенсивными.

Признаки же, которые могут быть одинаковыми для всей системы и ее отдельных частей, назовем интенсивными.

К интенсивным признакам относятся: плотность, удельный вес, температура, давление, химический состав, диэлектрическая постоянная, коэффициент преломления и т. д.

3°. Система называется однородной, если каждый из интенсивных признаков одинаков во всех ее частях независимо от расположения, формы и размеров этих частей.

Если хоть один из этих признаков не оказывается одинаковым в различных частях системы, последняя будет неоднородной.

Например, система, состоящая из жидкости и ее пара, неоднородна, так как при одинаковой везде температуре плотность жидкости всегда больше плотности пара.

Стержень, температуры концов A и B которого поддерживаются различными (например, конец A погружен в жидкость, с температурой t_a, отличной от температуры t_b жидкости, в которую погружен конец B стержня), неоднороден, так как по мере удаления от A и приближения к B температура будет постепенно падать, а плотность — постепенно возрастать.

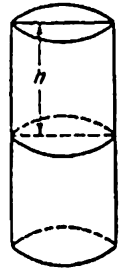
Приведем еще один пример неоднородности. Представим себе сосуд, разделенный перегородкой на две части. Пусть в левой части находится газ A, в правой — газ B. Положим, что оба газа имеют одну и ту же температуру ($t_a = t_b$) и одно и то же давление ($p_a = p_b$). Удалим перегородку; тогда начнется диффузия, в результате которой по прошествии не-

которого (небольшого) промежутка времени получится вполне однородная смесь газов A и B, имеющая везде одинаковые давление, температуру и состав. До установления одинакового состава смесь неоднородна: в правой части смесь богаче газом B, в левой — газом A.

4°. Пусть удельный вес жидкости δ, расстояние между горизонтальными сечениями (фиг. 1-1) h, а давления в этих сечениях p_0 и p. По закону Паскаля

$$p = p_0 + h\delta.$$

Таким образом, давления в различных сечениях жидкости не будут одинаковыми. То же имеет место в случае какого-либо газа. Поэтому, строго говоря, газы и жидкости не являются однородными телами. Однако в тех случаях, когда можно пренебречь произведением $h\delta$ по сравнению с p_0, давления в различных сечениях будут считаться одинаковыми, и жидкость или газ могут считаться однородными.



Фиг. 1-1.

Однако нельзя, например, считать однородной земную атмосферу в целом. В различных слоях атмосферы, кроме давлений, различны также плотности и температуры: по мере удаления от поверхности земли температура и плотность уменьшаются.

Необходимым для однородности системы условием является малость дроби $\frac{h\delta}{p_0}$ в сравнении с единицей. При этом имеем: $p = p_0$, а это означает, что система подвержена одинаковому со всех сторон давлению.

1-2. СИСТЕМЫ, РАССМАТРИВАЕМЫЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

В последующем будем рассматривать такие системы, которые однородны (например, какой-либо газ, смесь газов, какая-либо жидкость) или неоднородны, но состоят из однородных частей. Например, система, состоящая из жидкости и ее пара, неоднородна, но как пар, так и жидкость в отдельности могут считаться однородными.

Другим примером такой неоднородной системы является система, состоящая из углекислого кальция $CaCO_3$, окиси кальция CaO и углекислого газа CO_2. В обычных условиях $CaCO_3$ и CaO — твердые тела, CO_2 — газ. Рассматривая такую систему, будем предполагать, что каждая из ее трех частей сама по себе однородна.

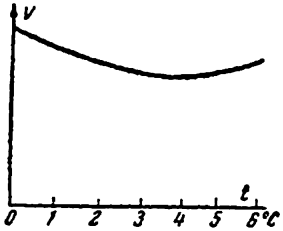
В такого рода системах свойства частей часто резко различны; так, плотность жидкости может быть в несколько тысяч или сотен раз больше плотности пара.

Встречаются также и такие системы, в которых изменения интенсивных признаков вполне постепенны. К таким системам относятся вода в море и воздушная атмосфера, в которых плотность, температура и давление изменяются непрерывно с глубиной или высотой [1].

В таких случаях можно представить системы разбитыми на бесконечно большое число малых частей (например, слоев бесконечно малой толщины) и каждую такую часть считать однородной.

1-3. О ВЗАИМНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРИЗНАКОВ СИСТЕМЫ

1°. Многочисленными наблюдениями установлено, что невозможно изменить только один из признаков системы. Изменение одного признака вызывает изменения в других признаках. В настоящем параграфе это показано на примере однородных систем.



Фиг. 1-2.

Пусть при постоянных давлении и массе однородной системы изменяется ее температура. В подавляющем большинстве случаев увеличение температуры сопровождается увеличением объема (а уменьшение температуры — уменьшением объема).

Однако бывают случаи, когда при увеличении температуры объем системы уменьшается.

Так, например, известно, что при атмосферном давлении плотность δ чистой воды достигает максимума при температуре $t = 4°\,\text{C}$. Обозначим массу через m, а объем V. Тогда $\delta = \frac{m}{V}$ и, следовательно, при $t = 4°\,\text{C}$ V достигает минимума.

Таким образом (фиг. 1-2), при повышении температуры от 0 до 4°C объем воды уменьшается; при дальнейшем повышении температуры он возрастает.

Можем принять как результат очень большого числа наблюдений, что при постоянных давлении и массе однородной системы увеличение температуры почти всегда сопровождается увеличением объема.

Только в незначительном числе случаев при $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$ повышение температуры однородной системы может вызвать уменьшение или же не вызвать никакого изменения объема вообще.

---

[1] При этом предполагается, что морские и воздушные течения отсутствуют.

Это обстоятельство имеет очень важное значение и может быть выражено следующим образом. Пусть $d_p t$ и $d_p V$ означают элементарные изменения температуры и объема при $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$, причем постоянство давления отмечено индексом p, постоянство массы не отмечено никаким индексом, так как обычно будем считать массу всей системы постоянной.

Будем помнить, что частную производную $\frac{d_p V}{d_p t}$ обычно пишут так: $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$. Итак, в большинстве случаев $d_p V > 0$ при $d_p t > 0$ и $d_p V < 0$ при $d_p t < 0$; поэтому у $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p > 0$; если $d_p V < 0$ при $d_p t > 0$, то $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p < 0$; наконец, если $d_p V = 0$ при $d_p t \neq 0$, то $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = 0$. (1-1)

Таким образом, для значительного большинства однородных систем $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p > 0$ и только иногда $\frac{\partial V}{\partial t}\Big)_p < 0$ или $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = 0$.

Так, например, при $p = \text{const}$ и увеличении температуры от 0 до 4° С объем воды уменьшается, а при увеличении температуры от 4° С увеличивается. Поэтому в случае воды при $p = \text{const}$ имеем:

$$0 - 4^\circ\text{C}\ \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p < 0;\quad 4^\circ\text{C}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = 0;\quad 4^\circ\text{C и выше}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p > 0.$$

Следовательно, при $t = 4^\circ\text{C}$ V достигает минимума (фиг. 1-2).

2°. Другим фундаментальным фактом, тоже проверенным многочисленными наблюдениями, является следующий.

При постоянных температуре и массе повышение внешнего давления на однородную или неоднородную систему всегда вызывает уменьшение ее объема (и, наоборот, при $t = \text{const}$ и уменьшении внешнего давления объем системы увеличивается).

Таким образом, если условиться через $d_t p$ и $d_t V$ обозначать элементарные изменения давления и объема при $t = \text{const}$ и $m = \text{const}$, то

$$d_t V < 0 \text{ при } d_t p > 0$$

и

$$d_t V > 0 \text{ при } d_t p < 0,$$

т. е. всегда

$$\frac{d_t V}{d_t p} < 0$$

или, пользуясь обычным обозначением частной производной,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t < 0. \qquad (1\text{-}2)$$

Здесь следует отметить, что это соотношение имеет место всегда, в то время как при $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$ изменения объема и температуры имеют один и тот же знак не всегда, а только в большинстве случаев.

Вывод положения (1-2) дан в § 5-9,3°.

1-4. КОЭФФИЦИЕНТЫ ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ, СЖИМАЕМОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УПРУГОСТИ

1°. Итак, повышение температуры при постоянном давлении и повышение внешнего давления при постоянной температуре влияют на объем однородной системы совершенно различно.

Заменим бесконечно малые приращения dV, dt и dp конечными ΔV, Δt и Δp. Тогда согласно (1-1) и (1-2) при $p = \text{const}$ и $\Delta t > 0$ в большинстве случаев имеем: $\Delta V > 0$; при $t = \text{const}$ и $\Delta p > 0$ всегда имеем: $\Delta V < 0$.

Что касается абсолютного значения приращения ΔV, то оно зависит:

1) от величины приращения температуры или давления;
2) от начального объема однородной системы;
3) от природы этой системы.

Влияние начального объема V_1 однородной системы на приращение ΔV объема легко установить.

Разобьем систему, начальный объем которой V_1, на k частей, имеющих равные объемы $\frac{V_1}{k}$.

Пусть объем всей системы получил приращение $\Delta V = V_2 - V_1$.

Ввиду однородности системы и равенства начальных объемов частей приращения объемов этих частей то же должны быть одинаковы. Поэтому приращение объема каждой части будет $\frac{\Delta V}{k}$. Таким образом, если весь объем V_1 получает приращение ΔV, то k-тая часть объема получит приращение $\frac{\Delta V}{k}$, т. е. приращение объема пропорционально начальному объему.

Обозначим коэффициент пропорциональности через ω, т. е. положим

$$\Delta V = \omega V_1.$$

При $V_1 = 1$

$$\Delta V = \omega,$$

т. е. ω численно равно приращению единицы начального объема.

При условии, что приращение объема выражается в тех же единицах, которые выбраны для измерения объема, коэффициент ω — число отвлеченное, не зависящее от единицы, служащей для измерения объема.

Пропорциональность между приращением объема и начальным объемом вытекает из однородности системы и приводит к понятиям коэффициентов объемного расширения и сжимаемости.

2°. Пусть при постоянном внешнем давлении p температурам t_1 и t_2 соответствуют значения V_1 и V_2 объемов системы.

Средним коэффициентом объемного расширения между температурами t_1 и t_2 называется отношение

$$\alpha_{12} = \frac{\omega}{\Delta t} = \frac{1}{V_1}\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{1}{V_1}\frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1}, \tag{1-3}$$

показывающее, насколько увеличивается единица начального объема от нагревания на 1°C при постоянном давлении.

Предел этого отношения, когда $\Delta t \to 0$, называется истинным коэффициентом объемного расширения при постоянном внешнем давлении и обозначается через α_p:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_p &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{V_1}\frac{\Delta V}{\Delta t} \\ \text{при } p &= \text{const.} \end{aligned}\right\} \tag{1-4}$$

Так как изменения t и V происходят при $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$, имеем:

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p.$$

Полагая, что t и V — начальные температура и объем, получаем:

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p. \tag{1-5}$$

Имея в виду, что объем всегда положителен, а $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ положительны в большинстве случаев, приходим к заключению: в большинстве случаев средний и истинный коэф-

фициенты объемного расширения при постоянном давлении положительны и только иногда оказываются отрицательными или равными нулю (как, например, в случае воды при температурах 0—4° С).

Средним коэффициентом изотермической сжимаемости между давлениями p_1 и p_2 называется отношение

$$\gamma_{12} = -\frac{1}{V_1}\cdot\frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1} = -\frac{1}{V_1}\frac{\Delta V}{\Delta p} = -\frac{\omega}{\Delta p}, \qquad (1\text{-}6)$$

показывающее, насколько уменьшается единица начального объема при увеличении давления на единицу при постоянной температуре.

Предел этого отношения, когда Δp стремится к нулю, называется истинным коэффициентом изотермической сжимаемости и обозначается через γ_t.

Так как объем и давление изменяются при $t = \text{const}$ и $m = \text{const}$, то

$$\lim_{\Delta p \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t,$$

причем V и p — начальные значения объема и давления. Таким образом,

$$\gamma_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t. \qquad (1\text{-}6')$$

Согласно (1-2) $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$ и $\frac{\Delta V}{\Delta p}$ всегда отрицательны, поэтому средний и истинный коэффициенты изотермической сжимаемости γ_{12} и γ_t всегда положительны.

Размерность коэффициентов α_{12}, α_p, γ_{12} и γ_t установить легко.

В самом деле,

$$\alpha_{12} = \frac{\omega}{\Delta t},$$

где ω — отвлеченное число.

Следовательно, размерность α_{12} и α_p обратна размерности температуры. Поэтому при увеличении единицы измерения температуры в n раз во столько же раз увеличится численное значение коэффициентов α_2 и α_p (действительно, чем больше единица измерения, тем меньшим числом выразится Δt).

Таким же образом размерность γ_{12} и γ_p обратна размерности давления.

3°. Дальше будет показано, что коэффициент объемного расширения идеального газа зависит только от температуры, а коэффициент сжимаемости — только от давления. Во всех

других однородных системах эти коэффициенты зависят от температуры, давления и состава.

Приведем экспериментальные данные.

При $t = 25°$ C для жидкого ацетона имеем:

p, *am*	γ_t	Между давлениями	
		$p_1 = 0$ *am*	$p_2 = 8$ *am*
82,5	0,001118		
177,5	0,0001007	$\gamma_{12} = 0{,}000121182$ при	$t = 18{,}32°$ C
300,0	0,0000859	$\gamma_{12} = 0{,}000125003$ при	$t = 25°$ C
424,0	0,0000779		

При $t = 20°$ C и $p = 1$ *am* для раствора NaOH в воде имеем:

% NaOH	0	2,74	5,66	7,40	35,0
γ_t	0,0000491	0,000043	0,0000384	0,0000358	0,0000144

При $t_1 = 0°$ C, $t_2 = 15{,}6°$ C имеем для кислорода (газ):

p, *am*	100	200	500	1 000	1 500	2 000	2 500
α_{12}	0,00538	0,00461	0,00388	0,00233	0,00190	0,00165	0,00145

Из этих данных следует:

а) Для одного и того же вещества (см. ацетон) коэффициент сжимаемости зависит как от температуры, так и от давления. При повышении давления коэффициент сжимаемости уменьшается.

б) При изменении состава (см. данные о растворе NaOH в воде) коэффициент сжимаемости изменяется.

В случае раствора NaOH в воде увеличение содержания NaOH в растворе вызывает уменьшение γ_t.

в) Для одного и того же вещества коэффициент объемного расширения зависит от давления и температуры: при увеличении давления коэффициент расширения уменьшается. Так, при $t_1 = 0°$C и $t_2 = 15{,}6°$C α_{12} для кислорода уменьшается почти в 4 раза, если от постоянного внешнего давления $p = 100$ *am* перейти к постоянному внешнему давлению 2 500 *am*.

При сравнении коэффициентов α_{12}, α_p, γ_{12} и γ_t газов с такими же коэффициентами для жидкостей замечаем: при не-

высоких температурах α_{12} и α_p для газов больше α_{12} и α_p для жидкостей; γ_{12} и γ_t для газов больше γ_{12} и γ_t для жидкостей.

Так, например, при $t = 25°\,C$ и давлениях $p_1 = 0$ и $p_2 = 8$ *am* для газа, близкого к идеальному, $\gamma_{12} = 0{,}125$; для ацетона (жидкость) $\gamma_{12} = 0{,}000125$.

Отношение этих коэффициентов равно 1 000.

При $p = 1$ *am* $=$ const и $t = 0°\,C$

$\alpha_p = 0{,}00366$ для газа, близкого к идеальному;

$\alpha_p = 0{,}00018$ для жидкой ртути.

Отношение этих коэффициентов приблизительно равно 20.

Таким образом, можно считать, что при невысоких температурах и небольших давлениях, действительно, коэффициенты α и γ для газов больше соответствующих коэффициентов для жидкостей.

Кроме того, при небольших температурах и давлениях отношение коэффициентов $\frac{\gamma_t}{\alpha_p}$ для газов больше соответствующего отношения для жидкостей.

4°. Чтобы раскрыть физический смысл отношения $\gamma_t : a_p$, нам следует вывести одно простое и весьма полезное соотношение.

Пусть существует зависимость

$$z = f(x, y).$$

Написав выражение дифференциала dz, получим:

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

Здесь индексы y и x у частной производной означают, что она взята при $dy = 0$ или $dx = 0$.

Так как частные производные $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ и $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ совершенно не зависят от значений дифференциалов dy и dx, которые произвольны, то можно подобрать последние так, чтобы было

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0$$

или, так как при $dz = 0$ $\frac{dy}{dx}$ является частной производной от y по x, получаем:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \qquad (1\text{-}7)$$

Сходное соотношение можно получить и в том случае, когда зависимости $z=f(x, y)$ не существует, а имеет место только равенство

$$Dz=aDx+bDy,$$

где a и b не зависят от Dx и Dy; сами же Dx и Dy, а следовательно, и Dz могут быть как конечными, так и бесконечно малыми; Dx и Dy друг от друга не зависят.

Выберем сначала Dx и Dy так, чтобы было

$$Dz=0;$$

тогда

$$aD_zx+bD_zy=0.$$

Здесь индекс z означает, что Dx и Dy удовлетворяют условию $Dz=0$. Введя обозначение $\frac{D_zx}{D_zy}=\left(\frac{Dx}{Dy}\right)_z$, получаем:

$$\left(\frac{Dx}{Dy}\right)_z=-\frac{b}{a}.$$

Положив $Dy=0$, имеем:

$$D_yz=aD_yx,$$

или

$$\left(\frac{Dz}{Dx}\right)_y=a;$$

совершенно так же, полагая $Dx=0$, находим:

$$\left(\frac{Dy}{Dz}\right)_x=\frac{1}{b}.$$

Перемножением этих трех соотношений приходим к зависимости

$$\left(\frac{Dz}{Dx}\right)_y\left(\frac{Dx}{Dy}\right)_z\left(\frac{Dy}{Dz}\right)_x=-1. \tag{1-8}$$

Обозначение Dz вместо dz введено с целью показать, что функции $z=f(x, y)$ не существует и Dz не является полным дифференциалом.

5°. В § 1-3 было показано, что если масса однородной системы постоянна, то ее объем является функцией давления и температуры, т. е. $V=f(t, p)$.

Полагая $z=V$, $x=t$ и $y=p$, получаем согласно (1-7):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t=-1; \tag{1-7'}$$

умножив и разделив левую часть равенства на V, получим:

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t=-1,$$

или по (1-5) и (1-6')

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v=\frac{\alpha_p}{\gamma_t}. \tag{1-9}$$

Таким образом, если отношение $\frac{\alpha_p}{\gamma_t}$ для жидкости больше, чем для газа, то это означает, что частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ для жидкости больше, чем для того же вещества в газообразном состоянии (об этом см. § 2-5).

Производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, как мы увидим, имеет важное значение для характеристики свойств тел.

6°. Нередко наряду с коэффициентами (1-3) и (1-4)

$$\alpha_p=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p,\quad \alpha_{12}=\frac{1}{V_1}\cdot\frac{V_2-V_1}{t_2-t_1}$$

рассматривают коэффициенты

$$\beta_v=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \text{ и } \beta_{12}=\frac{1}{p_1}\frac{p_2-p_1}{t_2-t_1}, \tag{1-10}$$

причем масса и объем считаются постоянными.

Эти коэффициенты соответственно называются истинным и средним коэффициентами термической упругости.

Из определения коэффициента β_v и из (1-9) следует, что давление и коэффициенты γ_t, α_p, β_v связаны соотношением

$$p\gamma_t=\frac{\alpha_p}{\beta_v}. \tag{1-11}$$

1-5. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ (УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ)

1°. Пусть V и m — объем и масса однородной системы; тогда $v=\frac{V}{m}$ — удельный объем системы.

Из определения однородности следует, что и все интенсивные признаки во всех частях системы должны быть одинаковыми.

С другой стороны, из § 1-4 мы знаем, что изменения как температуры, так и давления вызывают изменения объема, а следовательно, и удельного объема системы.

В тех случаях, когда из признаков, влияющих на удельный объем, изменениям подвержены только внешнее давление и температура, можем написать:

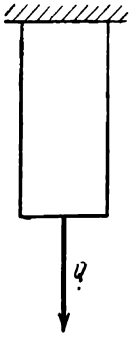
$$v=f(p, t), \text{ или } \varphi(v, p, t)=0. \tag{1-12}$$

Из (1-12) следует, что весь объем однородной системы

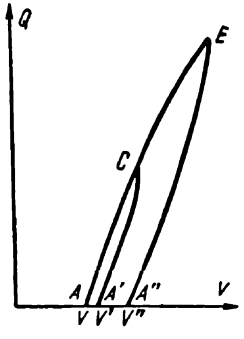
$$V=mv=mf(p, t). \tag{1-13}$$

Смысл (1-13) тот, что объем однородной системы пропорционален массе, а коэффициент пропорциональности (равный удельному объему v) является функцией давления и температуры.

2°. Однако (1-12) не всегда имеет место. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим, например, металлический цилиндр



Фиг. 1-3.



Фиг. 1-4.

(фиг. 1-3), верхнее основание которого закреплено. Погрузим весь цилиндр в сосуд, наполненный жидкостью. В этих условиях цилиндр будет иметь определенную температуру t (равную температуре жидкости); если пренебречь произведением $h\delta$ (где h — высота цилиндра, а δ — удельный вес жидкости), то нужно считать внешнее давление p на все точки цилиндра одинаковым.

Пусть при заданных значениях p и t объем цилиндра будет V.

Не изменяя p и t, приложим к нижнему основанию цилиндра растягивающую силу Q, которую, постепенно увеличивая, доведем от нуля до Q' и снова уменьшим до нуля. Пусть в этот момент объем цилиндра будет V'. Обыкновенно оказывается, что $V \neq V'$.

Если бы (фиг. 1-4), приложив растягивающую силу, мы довели ее максимальное значение до Q'', то, снова уменьшая Q, мы бы получили при $Q=0$ и неизменных температуре и давлении новый объем V'' цилиндра, причем $V'' \neq V$; $V'' \neq V'$.

Это указывает на то, что объем цилиндра зависит не только от значений p, t и Q в рассматриваемый момент, но и от того, каким было максимальное значение растягивающей силы до момента рассмотрения.

Мы могли бы растягивающую силу заменить сжимающей, приложить растягивающую или сжимающую силу не к нижнему основанию, а к боковой поверхности цилиндра и т. д. Но общий результат был бы тот же.

Объем твердого тела зависит не только от значений температуры и давления и приложенных к нему различных сил в рассматриваемый момент, но и от того, какими были максимальные значения этих сил до момента рассмотрения.

Именно это и хотят выразить, когда говорят, что объем деформируемого твердого тела зависит не только от p, t, Q и других сил, но и от „предыдущей истории" этого тела.

Отсюда ясно, что в случае твердого тела нельзя положить

$$V=f(p, t, Q, \ldots).$$

А если

$$V \neq f(p, t, Q, \ldots),$$

то твердое деформируемое тело не имеет уравнения состояния.

Твердому телу можно приписывать уравнение состояния только при условии, что силы Q не превосходят некоторого максимального значения. В этом случае при уменьшении Q до нуля линия возврата CA' совпадет, как показывают опыты, с линией AC, соответствующей увеличению Q от нуля до максимального значения.

Итак, принимаем, что газы и жидкости имеют уравнения состояния, а твердые тела вообще не имеют их.

3°. Знание уравнения состояния очень важно и позволило бы установить ряд свойств газа или жидкости без выполнения экспериментов.

Например, пусть $v=f(p, t)$ — уравнение состояния какой-нибудь однородной системы. Положив $p=\text{const}$, можем вычислить производную $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$; приняв же $t=\text{const}$, определим производную $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$.

Разделив эти производные на v, находим:

$$\alpha_p=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p; \quad \gamma_t=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t,$$

а (1-9) даст $\beta_v=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$.

1-6. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

1°. Наиболее простой вид функция $f(p, t)$ имеет в случае идеального газа, если температуру t заменить абсолютной температурой T.

В абсолютной шкале температур (T) величина градуса та же, что и в обычной стоградусной (t). Отличаются эти шкалы только положением нуля: нулю стоградусной шкалы соответствует $T=273{,}16°$ на абсолютной шкале. Следовательно,

$$T=t+273{,}16;\quad T_2-T_1=t_2-t_1;\quad dT=dt.$$

2°. В случае идеального газа

$$v=f(p, t)=A\frac{t+273{,}16}{p}=A\frac{T}{p},$$

где A — постоянная, зависящая от природы идеального газа; таким образом, удельный объем идеального газа зависит от отношения переменных T и p. Когда T и p изменяются так, что отношение $\frac{T}{p}$ постоянно, удельный объем тоже остается постоянным.

Объем идеального газа

$$V=mv=mA\frac{T}{p}. \qquad (1\text{-}14)$$

Уравнение (1-14) можно несколько видоизменить, воспользовавшись понятиями „молекулярный вес", „граммолекула (грамм-моль, моль)", „молярный объем", „объемная концентрация".

Пусть вес атома некоторого химического элемента B_0 принят за единицу. Тогда атомным весом любого элемента B называется отношение веса атома B к весу B_0.

В настоящее время атомные веса водорода, кислорода, азота считаются соответственно равными 1,0078; 16,0; 14,0.

Молекулярным весом M называется сумма атомных весов атомов, образующих молекулу. Так, молекулярные веса H_2, O_2, NO_2 соответственно равны 2,0156; 32,0; 46,0.

Граммолекула — это такое количество химически чистого вещества, вес которого в граммах равен его молекулярному весу.

Распространение понятия граммоля на смеси дается в §1-7, 4°.

Обозначив число граммолей через n, имеем:

$$m=Mn. \qquad (1\text{-}15)$$

Молярным объемом $v=\frac{V}{n}$ называется объем одного грамм-моля; число граммолей в единице объема $c=\frac{n}{V}$ называется

объемной концентрацией; эта величина сходна с плотностью $\delta=\frac{m}{V}$.

Из (1-15) следует, что

$$\delta=Mc$$

и в (1-14)

$$mA=nMA.$$

Произведение MA, одинаковое для всех идеальных газов, обычно обозначается буквой R (т. е. $MA=R$) и называется газовой постоянной, отнесенной к одному граммолю.

Заменив в (1-14) массу числом граммолей и введя константу R, получим:

$$pV=nRT;\quad pv=RT; \tag{1-16}$$

(1-16) носит название уравнения Клапейрона-Менделеева и может быть выражено посредством объемной концентрации и плотности:

$$p=cRT;\quad p=\frac{\delta}{M}RT. \tag{1-16'}$$

Из (1-16) видно, что при одинаковых давлении и температуре молярный объем всех идеальных газов один и тот же. В нормальных условиях ($p=1$ *ат*; $t=0°$ С, $T=273{,}16°$ К) $V=22{,}415$ *л*; поэтому

$$R=0{,}082\frac{л\cdot ат}{моль\cdot град}.$$

§ 1-7. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. Уравнение состояния (1-16) заключает в себе ряд известных газовых законов.

Положим $T=\text{const}$ и $n=\text{const}$; тогда

$$pV=nRT=\text{const}. \tag{1-17}$$

Это — закон Бойля-Мариотта.

2°. Пусть $p=\text{const}$ и $n=\text{const}$. Тогда $\frac{nR}{p}=\text{const}$ и (1-16) дает:

а) $$\frac{V}{T}=\frac{nR}{p}=\text{const}; \tag{1-18}$$

б) если температурам T_1 и T_2 соответствуют объемы V_1 и V_2, то

$$\frac{V_2}{T_2}=\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2-V_1}{T_2-T_1} \tag{1-18'}$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{V}{T}=\frac{nR}{p}. \tag{1-18''}$$

Из (1-18′) легко вывести закон Гей-Люссака. В самом деле, по (1-4) средний коэффициент объемного расширения при $p=\text{const}$

$$\alpha_{12}=\frac{1}{V_1}\frac{\Delta V}{\Delta t}=\frac{1}{V_1}\frac{V_2-V_1}{T_2-T_1},$$

и по (1-18′)

$$\alpha_{12}=\frac{1}{T_1}, \tag{1-19}$$

где T_1 — начальная абсолютная температура.

Таким образом, средний коэффициент расширения при одной и той же начальной температуре одинаков для всех идеальных газов; это и есть закон Гей-Люссака. При $T_1=273{,}16°$ $\alpha_{12}=\frac{1}{273{,}16}$; это значение было установлено экспериментально Гей-Люссаком при $t_1=0°\,\text{C}$ и $t_2=100°\,\text{C}$.

По (1-18″) истинный коэффициент объемного расширения

$$\alpha_p=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=\frac{1}{T}, \tag{1-20}$$

где T — абсолютная температура газа в рассматриваемом состоянии.

3°. В уравнение состояния (1-16) p и V входят совершенно одинаковым образом. Поэтому, очевидно, зависимости, к которым приводит (1-16) при $V=\text{const}$ и $n=\text{const}$, можно получить, заменив в (1-18) — (1-20) p на V, а V — на p.

Таким образом, помня, что $\beta_{12}=\frac{1}{p_1}\frac{p_2-p_1}{T_2-T_1}$, а $\beta_v=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, имеем:

при $V=\text{const}$ и $n=\text{const}$

а)
$$\frac{p}{T}=\frac{nR}{V}; \tag{1-21}$$

б) средний коэффициент термической упругости

т. е.
$$\left.\begin{aligned}\beta_{12}&=\frac{1}{T_1},\\ \beta_{12}&=\alpha_{12};\end{aligned}\right\} \tag{1-22}$$

в) истинный коэффициент термической упругости

т. е.
$$\left.\begin{aligned}\beta_v&=\frac{1}{T},\\ \beta_v&=\alpha_p.\end{aligned}\right\} \tag{1-23}$$

Способом, аналогичным тому, каким был определен коэффициент α_{12}, можно показать, что при $t=\text{const}$ и $n=\text{const}$ средний и истинный коэффициенты изотермической сжимаемости идеальных газов

$$\gamma_{12}=-\frac{1}{V_1}\frac{V_2-V_1}{p_2-p_1}=\frac{1}{p_2},$$ где p_2 — конечное давление;

$$\gamma_t=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{dp}\right)_t=\frac{1}{p},$$ где p — давление в рассматриваемом состоянии (см. задачу 1-5).

4°. Пусть A и B — два идеальных газа. Индексами a и b отметим соответственно величины, относящиеся к газам A и B; положим

$$p_a=p_b;\ V_a=V_b,\ T_a=T_b;$$

тогда согласно (1-16) $n_a=n_b$, т. е. если два идеальных газа имеют равные давления, объемы и температуры, то их числа граммолей тоже равны.

Обозначим через ω_a и N_a массы молекулы A и число этих молекул, а через m_a и M_a — всю массу и молекулярный вес газа A; ω_b, N_b, m_b и M_b — те же величины для газа B.

Очевидно,

$$m_a=\omega_a N_a=n_a M_a;\ m_b=\omega_b N_b=n_b M_b,$$

а отношение $\omega_a:\omega_b$ равно — по определению молекулярного веса — отношению $M_a:M_b$.

Таким образом, пропорция

$$\omega_a N_a:\omega_b N_b=n_a M_a:n_b M_b$$

перепишется так:

$$N_a:N_b=n_a:n_b,\ \text{или}\ N_a:n_a=N_b:n_b. \qquad (1\text{-}24)$$

Левая пропорция (1-24) показывает, что отношение чисел граммолей двух газов равно отношению чисел их молекул. Поэтому, когда $n_a=n_b$, также и $N_a=N_b$; Таким образом, если два газа имеют равные давления, объемы и температуры, то числа молекул газов тоже равны.

Это — закон Авогадро.

Правая пропорция (1-24) утверждает, что в одном грамм-моле любого идеального газа содержится одно и то же число молекул.

Это число считается равным $6{,}023\cdot10^{23}$ и называется числом Авогадро.

Закон Авогадро позволяет дать другое определение грамм-моля, применяемое также и к смесям:

граммоль — это количество вещества, в котором число молекул (одинаковых или различных) равно числу Авогадро.

1-8. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. Пусть смесь образована идеальными газами A_1, A_2... A_i... A_k, имеющими одну и ту же температуру T. Обозначим через m_i, n_i и M_i массу, число граммолей и молекулярный вес газа A_i, а через m, n и V — массу, число граммолей и объем всей смеси.

В предположении что при смешении газы не вступают в реакцию, число молекул в смеси будет равно числу молекул смешиваемых газов. Поэтому согласно определению грамм-моля, данному в конце § 1—7,4°, число граммолей смеси равно сумме чисел граммолей смешиваемых газов:

$$n=n_1+n_2+\ldots n_k=\Sigma n_i. \tag{1-25}$$

Кроме того,

$$m=m_1+m_2+\ldots+m_k=\Sigma m_i \tag{1-26}$$

или, так как

$$m_i=M_i n_i,$$

то

$$m=M_1n_1+M_2n_2+\ldots+M_kn_k=\Sigma M_i n_i.$$

Положим, что в сосуде вместо смеси имеется химически чистый газ, масса и число граммолей которого суть m и n. Молекулярный вес M этого газа был бы

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

В случае смеси отношение $M=\frac{m}{n}$ называется кажущимся молекулярным весом смеси и показывает, каким был бы молекулярный вес химически чистого газа, масса и число граммолей которого равны массе и числу граммолей смеси.

Кажущийся молекулярный вес смеси может быть выражен так:

$$M=\frac{m}{n}=\frac{\Sigma M_i n_i}{\Sigma n_i}. \tag{1-27}$$

Каждый из газов, составляющих смесь, занимает тот же объем V, что и вся смесь. Разделив почленно (1-25) на V, получим:

$$\frac{n}{V}=\frac{n_1}{V}+\frac{n_2}{V}+\ldots+\frac{n_k}{V}=\frac{\Sigma n_i}{V}. \tag{1-28}$$

Это равенство выражает, что объемная концентрация смеси равна сумме объемных концентраций, участвующих в смеси газов.

2°. Газовая константа R, отнесенная к одному граммолю, одна и та же для всех идеальных газов. При заданных температуре и объеме давление химически чистого идеального газа или смеси идеальных газов вполне определяется числом граммолей; поэтому давление p смеси идеальных газов будет:

$$p=\frac{n}{V}RT. \tag{1-29}$$

Представим себе, что каждый из участвующих в смеси газов один занимал бы объем V смеси, имея температуру смеси. При этом газ, например A_i, оказывал бы на стенки сосуда давление

$$p_i=\frac{n_i}{V}RT. \tag{1-30}$$

Давление p_i называется парциальным давлением газа A_i в смеси.

Из (1-28) — (1-30) следует:

$$p=\Sigma p_i, \tag{1-31}$$

т. е. давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов.

Это — закон Дальтона, установленный им экспериментально.

3°. В последующем будем пользоваться следующим очень важным положением, характеризующим смеси идеальных газов:

[1-А] Каждый из неодинаковых идеальных газов ведет себя в смеси так, как если бы другие газы вовсе отсутствовали.

Другими словами,

[1-Б] Если какой либо из неодинаковых газов при температуре смеси один занимает объем смеси, то его признаки такие же, как и в том случае, когда он входит в состав смеси.

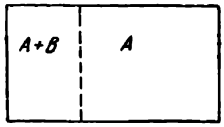
Здесь словом „неодинаковых" подчеркивается, что это положение всегда справедливо только для смеси различных газов. Для отдельных же порций одного и того же газа положение может оказаться и неправильным.

Рассмотрим несколько случаев применения положения [1-А].

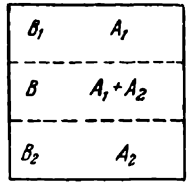
Пусть в сосуде (фиг. 1-5) находится идеальный газ A; разделим сосуд диафрагмой, свободно пропускающей газ A

и не пропускающей другие газы (такие диафрагмы существуют и называются полупроницаемыми).

Введем в левую часть некоторое количество газа B. Так как присутствие этого газа не должно отразиться на признаках газа A, то плотность, объемная концентрация и давление газа A в обеих частях сосуда будут одинаковыми, как это и было до введения газа B.



Фиг. 1-5.



Фиг. 1-6.

Закон Дальтона является одним из подтверждений правила [1-А]. Действительно, пусть емкости сосудов B, B_1 и B_2 (фиг. 1-6) одинаковы. В сосуде B содержится смесь идеальных газов $A_1, A_2 \ldots A_i \ldots A_k$; другие же сосуды содержат по одному из этих газов: сосуд B_1 содержит газ A_1 и отделен от сосуда B диафрагмой, свободно пропускающей A_1 и не пропускающей остальных газов; сосуд B_i содержит газ A_i и отделен от B диафрагмой, пропускающей только газ A_i, и т. д. Давление газа A_i в сосудах B и B_i обозначим соответственно через p_i и p_{ii}. Таким образом, давление газа A_1 в смеси будет p_1, а в сосуде B_1 p_{11} и т. д. Соответственно тому, что было сказано несколько выше,

$$p_1=p_{11};\ p_2=p_{22}\ldots;\ p_i=p_{ii} \text{ и т. д.} \qquad (1\text{-}32)$$

С другой стороны, совершенно очевидно, что давление всей смеси

$$p=p_1+p_2+\ldots+p_i+\ldots+p_k.$$

Поэтому по (1-32)

$$p=p_{11}+p_{22}+\ldots+p_{ii}+\ldots+p_{kk}. \qquad (1\text{-}33)$$

При выводе (1-31) было сказано, что парциальным давлением газа A_i называется то давление, которое оказывал бы этот газ, занимая один весь объем смеси при температуре смеси. Так как емкости сосудов B_i и B одинаковы, то p_{il} является парциальным давлением газа A_i и (1-33) представляет закон Дальтона.

1-9. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СВОЙСТВ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. ДИАГРАММА $pV-p$

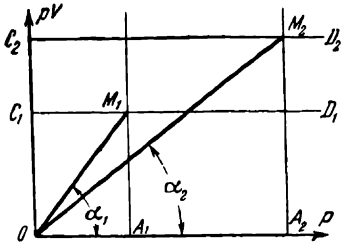
1°. Когда впервые приступили к систематическому исследованию свойств газов, не было лабораторных способов получения ни очень больших (в несколько десятков тысяч атмос-

фер), ни очень малых (тысячные доли миллиметра ртутного столба) давлений.

То же имело место с температурами.

Поэтому эксперименты с газами проводились при очень небольших давлениях и средних температурах.

Гораздо меньшей точностью, чем теперь, отличались и приборы для измерения температур и давлений.



Фиг. 1-7.

При последующем увеличении точности измерений и расширении пределов давлений и температур, осуществляемых в лабораториях, обнаружилось, что уже при средних давлениях и температурах газы отклоняются от свойств идеальных газов; отклонения увеличиваются при низких температурах.

Отклонения газов от идеального состояния очень ясно видны на диаграмме $pV - p$.

На этой диаграмме по оси абсцисс откладывают давление p, а по оси ординат — произведение pV, где V — объем системы (фиг. 1-7).

Прежде чем перейти к отклонениям газов от идеального состояния, отметим несколько свойств этой диаграммы:

а) Всем точкам прямой, параллельной оси ординат, соответствует одно и то же давление p. Так, на прямой A_1M_1

$$p = p_1 = \text{const};$$

на прямой A_2M_2

$$p = p_2 = \text{const}.$$

Линия, во всех точках которой давление одно и то же, называется изобарой; таким образом, на диаграмме $pV - p$ изобары параллельны оси ординат.

б) Всем точкам прямой, параллельной оси абсцисс, соответствует одно и то же произведение pV. Например, на прямой C_1D_1 произведение $pV = OC_1 = A_1M_1 = \text{const}$; на прямой C_2D_2 $pV = OC_2 = A_2M_2 = \text{const}$.

в) Возьмем на диаграмме $pV - p$ произвольную точку M_1; этой точке соответствуют давление $p_1 = OA_1$ и произведение $p_1V_1 = OC_1 = A_1M_1$. Это означает, что если внешнее давление на тело равно p_1, то его объем принимает такое значение V_1, при котором произведение p_1V_1 равно A_1M_1.

Отношение

$$\frac{A_1M_1}{OA_1} = \operatorname{tg} \alpha_1;$$

с другой стороны,

$$\frac{A_1M_1}{OA_1}=\frac{p_1V_1}{p_1}=V_1.$$

Таким образом, объем V_1, соответствующий точке M_1 на диаграмме $pV-p$, равен тангенсу угла α_1, образуемого прямой OM_1 с осью давлений.

Если прямая OM_2 расположена ниже прямой OM_1 т. е. $\operatorname{tg}\alpha_2<\operatorname{tg}\alpha_1$, то в точке M_2 объем V_2 системы меньше объема системы в точке M_1 ($V_2<V_1$).

Всем точкам прямой OM, проходящей через начало координат, соответствует один и тот же объем $V=\operatorname{tg}\alpha$, где α — угол, образованный прямой OM с осью давлений.

Линия, во всех точках которой объем постоянен, называется изохорой.

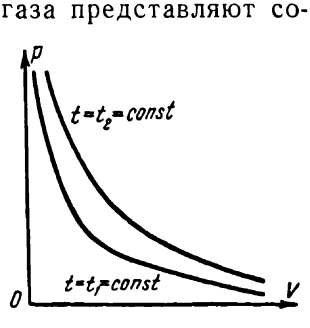
На диаграмме $pV-p$ изохоры — прямые, проходящие через начало координат.

На оси абсцисс $V=0=\text{const}$. На оси же ординат $\operatorname{tg}\alpha=\infty$; $V=\infty$.

1-10. ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. Изотермой называется линия, всем точкам которой соответствует одна и та же температура. Как известно, на диаграмме $p-V$ изотермы идеального газа представляют собой равнобочные гиперболы (фиг. 1-8).

На диаграмме же $pV-p$ изотермы идеального газа будут прямыми, параллельными оси давлений.



Фиг. 1-8.

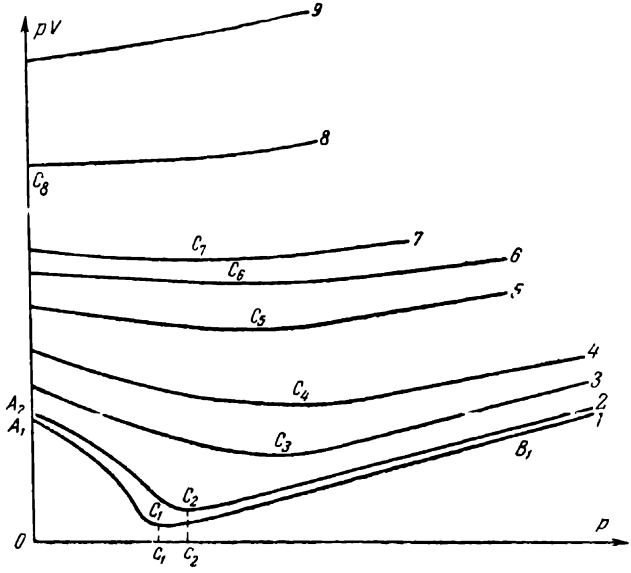
Действительно, при $n=\text{const}$ и $T=\text{const}$ $pV=nRT=\text{const}$, а линиями постоянного произведения pV ($pV=\text{const}$) являются прямые, параллельные оси давлений. При этом для данного числа граммолей n расстояние изотермы прямо пропорционально абсолютной температуре идеального газа.

Были сделаны опыты, в которых давление заданного количества газа подвергалось изменению при постоянной температуре, и каждый раз устанавливались объем V и произведение pV, соответствующие давлению p.

Нанесение полученных экспериментальных данных на диаграмму $pV-p$ показывает, что изотермы реальных газов вовсе не являются прямыми, параллельными оси давлений, а имеют вид, изображенный на фиг. 1-9. При этом чем выше температура, тем выше расположена соответствующая этой температуре изотерма.

Пусть $t_1<t_2<t_3\ldots<t_k$ (фиг. 1-9).

Самая нижняя изотерма соответствует наиболее низкой температуре t_1. На этой изотерме при постепенном повышении давления от $p=0$ до $p=p_1$ произведение pV быстро падает и достигает минимума в точке C_1 при $p=p_1=Oc_1$. В этой точке произведение $p_1V_1=c_1C_1$ в несколько раз меньше произведения $p_0V_0=OA_1$ при $p=0$ $\left(\text{на фиг. 1-9 } \frac{c_1C_1}{OA_1}=\frac{1}{6}\right)$. Если при постоянной температуре t_1 продолжать увеличивать давление, то произведение pV начинает возрастать.



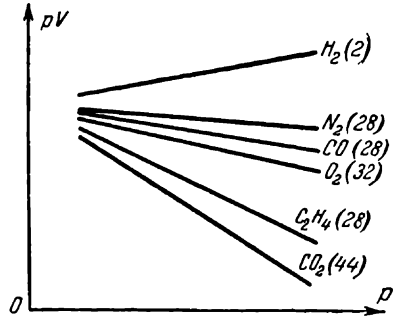
Фиг. 1-9.

Начав при более высокой температуре $t_2>t_1$ повышать давление от нуля, получим новую изотерму, аналогичную первой. Однако здесь минимум выражен не так резко, как на первой изотерме, т. е. отношение $\frac{c_2C_2}{OA_2}$ здесь больше, чем $\frac{c_1C_1}{OA_1}$. К тому же давление p_2, при котором наступает минимум произведения pV, больше p_1, т. е. $p_2>p_1$.

Увеличивая с каждым разом температуру изотермы, мы замечаем, что хотя при увеличении давления от $p=0$ произведение pV сначала падает и достигает минимума, но минимум становится все менее выраженным, а давление, соответствующее этому минимуму, сначала увеличивается (см. изотермы *1*, *2*, *3* и *4*), а затем уменьшается (изотермы *5*, *6*, *7* и *8*) и, наконец, становится равным нулю, т. е. изотерма

при $p = 0$ имеет горизонтальную касательную, а затем поднимается (изотерма *8*). На всех остальных изотермах, соответствующих более высоким температурам, произведение pV возрастает с возрастанием p от нуля.

Таким образом, на диаграмме $pV - p$ изотермы газа при низких температурах состоят из двух частей: понижающейся (например, A_1C_1) и повышающейся (например, C_1B_1). При повышении температуры минимум становится менее резким и перемещается сначала вправо, а затем влево. Линия минимумов $C_1C_2 \ldots C_8$ пересекает ось ординат в точке C_8. Изотермы, ординаты которых при $p = 0$ больше OC_8, не имеют понижающейся части и минимума и состоят из одной только повышающейся части. При этом чем выше температура, тем больше подъем изотермы.



Фиг. 1-10.

2°. Эксперименты, на основании которых установлен характер изотерм в координатной системе $pV - p$, производились в широком интервале давлений (от $^1/_4$ до 500 *ат* и больше) и температур.

В настоящее время являются общепринятыми следующие положения:

а) Общий вид изотерм в координатной системе $pV - p$ одинаков для всех газов. Однако температуры, при которых изотермы различных газов имеют один и тот же вид [например, вид кривой *2* (фиг. 1-9)], различны. Так, при средних температурах (например, комнатной) изотермы азота и кислорода имеют как понижающийся так и повышающийся участки, а изотерма водорода не имеет понижающегося участка (фиг. 1-10). При 100° С углекислый газ мало отклоняется от закона Бойля-Мариотта, т. е. изотерма имеет вид одной из кривых *6* или *7* фиг. 1-9; а температура, при которой изотерма водорода имеет вид кривой *6* или *7*, значительно ниже точки таяния льда.

б) Для каждого газа существует только одна изотерма, которая подходит к оси pV под прямым углом. Изотермы, расположенные ниже указанной изотермы, образуют при малых давлениях тупые углы с осью pV; изотермы, расположенные выше,— острые углы.

в) Как бы ни увеличивалось давление, повышающийся участок изотермы не сменяется никаким другим: чем больше давление, тем больше произведение pV.

г) При низких температурах (например, кривые *1*, *2*, *3* и *4*

фиг. 1-9) правее минимума изотерма довольно быстро переходит в прямую, образующую острый угол с осью давлений. Эти прямолинейные участки различных изотерм одного и того же газа почти параллельны.

д) Наконец, принимают, что небольшой начальный (т. е. соответствующий малым давлениям) участок изотермы можно считать прямолинейным. На фиг. 1-10 представлены для различных газов изотермы одного граммоля при $t = 0°$ С. Рядом с названием каждого газа указан его молекулярный вес. Все масштабы заметно увеличены.

1-11. КОЭФФИЦИЕНТЫ γ_t, α_p И β_v РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. По семейству изотерм на диаграмме $pV - p$ можно сделать ряд заключений о коэффициентах γ_t, α_p и β_v. Однако для этого следует несколько преобразовать выражения этих коэффициентов:

$$\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_t = p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t + V = \frac{1}{V} pV\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t + V = \frac{1}{V} pV\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t + \frac{pV}{p}.$$

После деления на pV получаем:

$$\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_t = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t + \frac{1}{p}.$$

Так как

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = -\gamma_t,$$

имеем:

$$\gamma_t = \frac{1}{p} - \frac{1}{pV}\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_t. \qquad (1\text{-}34)$$

или, ввиду того, что для идеального газа

$$\gamma_{t,\,ид} = \frac{1}{p},$$

$$\gamma_t = \gamma_{t,\,ид} - \frac{1}{pV}\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_t. \qquad (1\text{-}34')$$

Выражения же для α_p и β_v можно преобразовать так: при $p = \text{const}$

$$\left[\frac{\partial (pV)}{\partial t}\right]_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p;$$

поэтому

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \frac{p}{pV}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{pV}\left[\frac{\partial (pV)}{\partial t}\right]_p$$

и

$$\alpha_p = \frac{1}{pV}\left[\frac{\partial (pV)}{\partial t}\right]_p. \qquad (1\text{-}35)$$

Таким же образом при $V = \text{const}$

$$\left[\frac{\partial(pV)}{pt}\right]_v = V\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v;$$

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{V}{pV}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial t}\right]_v$$

и

$$\beta_v = \frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial t}\right]_v. \qquad (1\text{-}36)$$

2°. Можно сделать следующее заключение относительно значений коэффициентов γ_t, α_p и β_v.

Прежде всего на понижающемся участке изотермы произведение pV уменьшается при повышении давления, т. е. положительному значению dp соответствует отрицательное значение $d(pV)$. Поэтому на этом участке производная

$$\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t < 0.$$

Наоборот, на повышающемся участке изотермы при возрастании p возрастает и произведение pV; таким образом, положительному dp соответствует положительное $d(pV)$. Поэтому на повышающемся участке производная

$$\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right] > 0.$$

Оценим значения произведения $\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t$ при $p = 0$ и $p = \infty$. На фиг. 1-9 видно, что при p, равном или близком к нулю, как произведение pV, так и производная $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t$ конечны; поэтому произведение $\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t$ тоже конечно.

Согласно п. „в" § 1-10,2° при беспредельном увеличении давления произведение pV тоже беспредельно возрастает, производная же $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t$ конечна.

Следовательно, при беспредельном увеличении давления произведение $\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t$ стремится к нулю.

На основании (1-34) и только что сказанного относительно значений $\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t$ можем утверждать (см. § 1-11,1°):

при $p = 0$ $\gamma_t = \infty$, так как $\frac{1}{p} = \infty$, а $\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t$ конечно:

при $p = \infty$ $\gamma_t = 0$, так как $\frac{1}{p} = 0$ и $\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_t = 0$.

[1-В]. Когда давление стремится к нулю, коэффициент изотермической сжимаемости реальных газов бесконечно возрастает. При изотермическом увеличении давления этот коэффициент, постепенно уменьшаясь, стремится к нулю при $p \to \infty$.

На понижающемся участке изотермы коэффициент изотермической сжимаемости реального газа больше коэффициента изотермической сжимаемости идеального газа [так как в (1-34) $\frac{1}{pV}\left|\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right|_t < 0$].

На повышающемся участке изотермы, наоборот, γ_t реального газа меньше γ_t идеального газа [так как в (1-34) $\frac{1}{pV}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right|_t > 0$].

В точке минимума изотермы γ_t реального газа равна γ_t идеального газа.

3°. Для того чтобы по диаграмме $pV - p$ судить о поведении коэффициентов α_p и β_v, нужно рассматривать не одну изотерму, а две соседние, близкие друг к другу. Вследствие этого при пользовании этой диаграммой бесконечно малые величины dt и $d(pV)$ заменяют соответственно конечной, но малой разностью Δt температур двух соседних изотерм и конечным и малым приращением $\Delta(pV)$ произведения pV при переходе от одной изотермы к другой, соседней.

Вместо же частных производных:

$$\left[\frac{\partial(pV)}{\partial t}\right]_p \quad \text{и} \quad \left[\frac{\partial(pV)}{\partial t}\right]_v$$

рассматривают отношения конечных приращений

$$\left[\frac{\Delta(pV)}{\Delta t}\right]_p \quad \text{и} \quad \left[\frac{\Delta(pV)}{\Delta t}\right]_v.$$

Таким образом, вместо истинных коэффициентов α_p и β_v изучаются средний коэффициент объемного расширения между температурами t и $t + \Delta t$

$$\alpha = \frac{1}{pV}\left[\frac{\Delta(pV)}{\Delta t}\right]_p \tag{1-37}$$

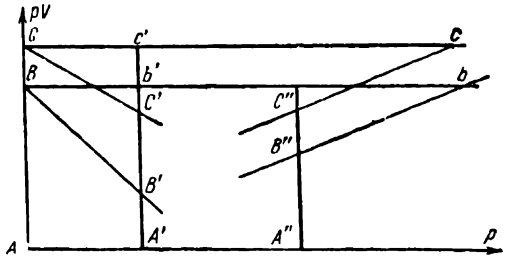
и средний коэффициент термического давления между температурами t и $t + \Delta t$

$$\beta = \frac{1}{pV}\left[\frac{\Delta(pV)}{\Delta t}\right]_v \tag{1-38}$$

(здесь для простоты обозначений вместо t_1 и t_2 написано t и $t + \Delta t$ и отброшены индексы 1 и 2 средних коэффициентов α_{12} и β_{12}).

1-12. КОЭФФИЦИЕНТ α_p РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. На фиг. 1-11 BB' и $B''b$ — два участка изотермы реального газа, соответствующей температуре t_1; CC' и $C''c$ — два участка изотермы того же газа при температуре t_2. Разность $t_2 - t_1 = \Delta t$ предполагается малой, и поэтому обе изотермы расположены близко одна от другой.



Фиг. 1-11.

Изобара $A'B'C'$ пересекает изотермы в точках B' и C'. Следовательно, при давлении $p' = AA'$ произведение $p'V' = A'B'$, а $B'C' = \Delta(p'V')$ — приращение этого произведения при изобарном увеличении температуры от t_1 до t_2.

Поэтому при постоянном давлении $p = AA'$ средний коэффициент объемного расширения реального газа между температурами t_1 и t_2

$$\alpha = \frac{1}{A'B'} \frac{B'C'}{\Delta t}.$$

Таким же образом при постоянном давлении $p'' = AA''$ средний коэффициент объемного расширения между указанными температурами

$$\alpha'' = \frac{1}{A''B''} \frac{B''C''}{\Delta t}.$$

В общем случае $\alpha' \neq \alpha''$, так как $A'B' \neq A''B''$ и $B'C' \neq B''C''$, т. е. между заданными температурами t_1 и t_2 средний коэффициент объемного расширения реального газа зависит от давления.

Для идеального газа (изотермы которого суть $Bb'b$ и $Cc'c$) при давлении $p' = AA'$ имеем (фиг. 1-11):

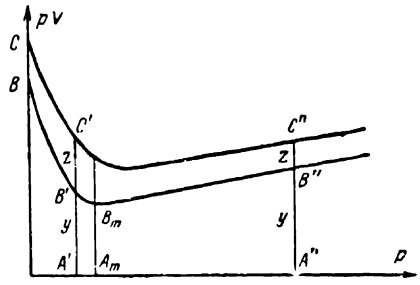
$$\alpha = \frac{1}{Ab'} \frac{b'c'}{\Delta t}.$$

Но $Ab' = AB$; $b'c' = BC$; отсюда следует, что

$$\alpha = \frac{1}{AB} \frac{BC}{\Delta t} = \frac{1}{T_1}$$

не зависит от давления.

Так как разность Δt температур двух изотерм взята небольшой, то средний коэффициент объемного расширения реального газа будет мало отличаться от истинного коэффициента. Обозначим этот коэффициент через $\alpha_{p.z}$ ($p.z$ — реальный газ).



Фиг. 1-12.

Согласно тому, что сказано несколько выше, при температуре $\alpha_{p.z}$ зависит от давления. Очевидно, изменения $\alpha_{p.z}$ вдоль одной и той же изотермы зависят от формы последней. Ввиду совершенно различной формы изотерм [например, *1*, *6*, *8* и *9* (фиг. 1-9)] изменения $\alpha_{p.z}$ вдоль различных изотерм будут совершенно различными.

В качестве примера рассмотрим изменения $\alpha_{p.z}$ вдоль одной из изотерм *1*, *2*, *3* и *4* (фиг. 1-9), имеющих минимум. Для краткости ординату изотермы обозначим через y, а ее приращение при переходе от одной изотермы к соседней — через z, т. е. положим $pV = y$ и при $p = \text{const}$ $\Delta pV = z$ (фиг. 1-12).

Разобьем изотерму $BB'B_mB''$ на три части: BB', $B'B_m$ и B_mB''. На левом участке BB' с увеличением давления y уменьшается, а z возрастает; следовательно,

$$\alpha_{p.z} = \frac{1}{y}\frac{z}{\Delta t}$$

увеличивается.

На небольшом участке $B'B_m$ z изменяется очень мало, а y медленно уменьшается с увеличением давления; таким образом, на этом участке $\alpha_{p.z}$ почти не изменяется.

На участке B_mB'' (который уже на небольшом расстоянии от B_m становится почти прямолинейным) с увеличением давления y возрастает, а z сначала уменьшается, а затем становится постоянным, т. е. $\alpha_{p.z}$ уменьшается при увеличении давления.

Имея еще в виду, что при $p \to 0$ $y \to AB$ и $z \to BC$, приходим к следующему выводу.

При давлении, равном нулю, коэффициент объемного расширения реального газа $\alpha_{p.z}$ равен коэффициенту объемного расширения идеального газа независимо от температуры.

При низких температурах и изотермическом увеличении давления $\alpha_{p.z}$ сначала возрастает, достигает наибольшего

значения перед минимумом изотермы (или в самой точке минимума), а затем при дальнейшем увеличении давления постепенно уменьшается.

1-13. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ, ЕГО ПАРАМЕТРЫ И ФУНКЦИИ

1°. В § 1-3 отмечено, что изменение одного признака системы всегда вызывает изменение ряда других. Это указывает на то, что ни один признак не может быть независимым от всех остальных.

Некоторый признак ω может зависеть:

а) только от одного из признаков x, y, z... системы: $\omega = f(x)$;

б) от двух $\omega = f(x, y)$;

в) от трех и более: $\omega = f(x, y, z, \ldots)$;

г) не только от признаков системы, но и от ее „предыдущей истории" (см. § 1-5).

Примеры. Согласно § 1-7

$$\alpha_p = \frac{1}{T}; \quad \beta_v = \frac{1}{T}; \quad \gamma_t = \frac{1}{p},$$

т. е. коэффициенты α_p и β_v идеального газа зависят только от T, γ_t — только от p.

Удельный объем однородной жидкости постоянного состава по (1-12) зависит только от p и t.

Удельный объем этой же жидкости, находящейся в электростатическом поле, зависит не только от p и t, но и от напряжения F электростатического поля.

Вообще, утверждая, что $v = f(p, t)$, мы имеем в виду случаи, когда однородная система находится вне какого-нибудь силового поля (нужно к тому же иметь в виду, что любое силовое поле нарушает однородность жидкости).

Удельный объем однородной жидкости, состав которой может изменяться, зависит от давления, температуры и, конечно, от состава. Допустив, что состав определяется весовыми долями $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_k$ веществ, образующих эту жидкость, имеем:

$$v = f(p, t, \sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_k).$$

Наконец, как это указано в § 1-6,2°, удельный объем твердого тела, подверженного, помимо равномерного давления, еще различным (растягивающим, изгибающим...) силам F_1, F_2..., зависит не только от $p, t, F_1, F_2, \ldots$, но еще и от „предыдущей истории" этого тела. Систем такого рода мы рассматривать не будем, а, говоря о системе, будем подразумевать, что она относится к типам „а", „б" и „в", но не „г".

2°. Предположим, нам надлежит определить по некоторым признакам идеального газа его другие признаки. Задавшись температурой, мы определим α_p и β_v $\left(\text{так как } \alpha_p = \beta_v = \frac{1}{T}\right)$; задавшись давлением, определим $\gamma_t = \frac{1}{p}$; чтобы определить молярный объем, нужно знать t и p; при $n = 1$

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

Наконец, для определения всего объема $V = nv$ нужно еще число граммолей n. Но по значениям p, t, n определяются, кроме V, v, еще и α_p, β_v, γ_t и, как оказывается, все другие признаки идеального газа.

Отсюда следует, что заданием не только n, p и T, но и любых трех из четырех величин n, p, V и T определяются все остальные признаки идеального газа. Действительно, пусть, например, нам даны V, n и p; тогда из уравнения $pv = nRT$ определяем T, а по известным n, p и T, как выше сказано, определяются все остальные признаки.

3°. Прежде чем приступить к заключениям из только что сказанного, введем понятие термодинамического состояния (которое нельзя смешивать с агрегатным).

Состоянием термодинамической системы или, короче, термодинамическим состоянием называется совокупность значений всех признаков системы.

Пользуясь понятием термодинамического состояния, можно сказать, что состояние идеального газа определяется любыми тремя из четырех признаков V, p, t и n.

При этом предполагается, что газ находится вне какого-либо силового поля. Весьма большое число наблюдений позволяет обобщить это следующим образом.

Заданием некоторого числа независимых друг от друга признаков вполне определяются все остальные признаки (т. е. термодинамическое состояние) любой системы.

Те независимые признаки, заданием которых определяются все остальные признаки, называются параметрами состояния системы, а те, которые определяются параметрами состояния, называются функциями состояния и являются функциями параметров. Выбор параметров состояния определяется условиями решаемой задачи и в остальном произволен.

Итак, всю совокупность признаков, образующих термодинамическое состояние, можно подразделить на две группы: параметры и функции состояния.

Чтобы оценить всю важность выдвинутого положения, нужно иметь в виду, что число различных признаков системы очень

велико (на протяжении этой книги мы познакомимся с наиболее важными из них), число же параметров ряда систем, представляющих интерес, мало.

Как оказывается, число параметров не только идеального газа, но и любой однородной системы постоянного состава равно трем.

За эти параметры могут быть, например, приняты

$$m, V, p; \quad m, V, t; \quad m, t, p; \quad V, p, t.$$

Это означает, что любыми тремя из четырех признаков — масса, объем, давление, температура — определяется термодинамическое состояние равновесной однородной системы постоянного состава, находящейся вне силового поля, если пренебречь влиянием «предыдущей истории».

Этим положением мы будем постоянно пользоваться; оно применимо и к неоднородным системам, состоящим из однородных частей постоянного состава (§ 2-8).

4°. В виде примера определим число параметров смеси k идеальных газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$, предполагая, что между газами не происходит никаких реакций.

Перечислим знакомые нам признаки: число граммолей n_i и парциальное давление p_i каждого из газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$, температура t и давление p всей смеси, ее объем V и общее число n граммолей, молярные доли $\sigma_i = \frac{n_i}{n}$ газов в смеси.

Покажем, что число параметров равно $k+2$ (где k — число участвующих в смеси газов). Согласно (1-31)

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_k = \Sigma p_i.$$

Кроме того, общее число граммолей

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_k = \Sigma n_i$$

и на основании (1-16) для газа A_i имеет место уравнение

$$p_i V = n_i RT.$$

Пусть нам даны числа граммолей n_i всех газов и известны объем V и температура T смеси. Очевидно, по этим данным будут определены общее число n граммолей, парциальные давления всех газов, их молярные доли в смеси, общее давление p, т. е. все перечисленные выше признаки. Это показывает, что V, T и $n_1, n_2, \ldots, n_k$ могут быть приняты за параметры; число этих признаков равно $k+2$.

Легко убедиться, что вместо этой группы $(V, T, n_1, n_2, \ldots, n_k)$ за параметры может быть принята другая группа независи-

мых признаков, число которых опять будет равно $k+2$. Пример другой группы параметров: $p, n, V, n_1 n_2, \ldots, n_l, p_{l+1}, p_{l+2}, \ldots, p_{k-1}$; по этим признакам сначала определим T (так как $pV=nRT$), затем $p_1, p_2, \ldots, p_l$ (так как $p_lV=n_lRT$) и $n_{l+1}, n_{l+2}, \ldots, n_{k-1}$ (так как $p_{l+1}V=n_{l+1}RT$).

1-14. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Мысль о том, что тела состоят из мельчайших частиц, зародившись в древности (Демокрит), в последующие века никогда полностью не угасала, но стала систематически разрабатываться только во второй половине XIX в. (в кинетической теории газов). До этого же она находила очень ограниченное применение при объяснении свойств тел. Так, например (если не идти в глубь веков и ограничиться близким прошлым), крупные деятели науки (Гюйгенс — конец XVII в; Ньютон, Лейбниц — начало XVIII в.; М. В. Ломоносов, — середина XVIII в.; Лавуазье и Лаплас — вторая половина XVIII в.) высказывали, поддерживали и развивали мнение о том, что теплота — проявление движения мельчайших частиц тел.

Вообще же свойства тел объяснялись не на основе атомистической гипотезы, а иначе. В XVIII в. возродился, стал быстро развиваться и сделался господствующим (к концу XVIII и началу XIX вв.) взгляд, приписывающий свойства тел наличию в последних различных невесомых жидкостей (существованием таких жидкостей объяснялись упругость, тепловые, электрические и магнитные явления, горение и т. д.).

Тем более следует отметить весьма важную роль в применениях атомистических представлений к исследованию свойств газов, которую сыграла во второй четверти XVIII в. Российская академия наук.

В 1729 г. была напечатана работа ее члена Л. Эйлера, в которой частицы воздуха рассматриваются как шарики, содержащие материю, находящуюся в вихревом движении, и отсюда выводится закон Бойля-Мариотта.

В гидродинамике Бернулли, написанной в бытность его членом Российской академии наук и изданной ею в 1738 г., также выводится закон Бойля-Мариотта в предположении, что газ состоит из весьма малых телец, которым присуще очень быстрое движение.

Представление о газе как о совокупности быстро движущихся частиц, систематичнее и шире всего было использовано для объяснения свойств газов М. В. Ломоносовым. В 1748 г. он не только дал совершенно простой вывод закона Бойля-Мариотта, но и показал, что в виду конечных (хоть

и очень малых) размеров частиц газы должны отклоняться от закона Бойля-Мариотта при больших плотностях.

Только спустя несколько десятков лет этот результат был найден экспериментальным путем.

По мере развития экспериментальной техники стали посвящать все больше работ исследованию газов.

В 70-х годах прошлого столетия одними из лучших были обстоятельные, тщательно поставленные эксперименты Д. И. Менделеева (книга вышла в 1875 г). Вообще Д. И. Менделеев не только сам исследовал, но и создал русскую школу исследования термодинамических характеристик газов и жидкостей.

Общий ход расширения жидкостей при изменении температуры хорошо передает простой „закон Менделеева":

$$V_t = \frac{V_0}{1 - kt'}$$

(здесь k — постоянная; V_0 — объем жидкости при температуре плавления $t_{пл}$; $t' = t - t_{пл}$), напоминающий зависимость $V_t = V_0(1 + k_0 t)$ между объемом и температурой идеальных газов при постоянном давлении.

ЗАДАЧИ

1-1. Одинаковые массы азота и углекислого газа находятся в сосудах одинаковой емкости при одинаковой температуре. Считая газы идеальными, определить отношения их давлений и объемных концентраций.

1-2. Масса смеси газов NO_2 и N_2O_4 равна 92 г; плотности обоих газов в смеси одинаковы. Определить числа граммолей газов, считая их идеальными.

1-3. В координатной системе $pV - T$ (в которой по оси абсцисс откладывается абсолютная температура, а по оси ординат — произведение pV) дана точка A_1.

а) Определить число граммолей идеального газа, состояние которого изображается точкой A_1.

б) Изобразить в этой системе координат процесс, в котором температура увеличивается от T_1 (в точке A_1) до T_2 при постоянном числе граммолей.

в) Изобразить в этой системе координат процесс, в котором число граммолей идеального газа увеличивается от n_1 (в точке A_1) до $n_2 = 2n_1$ при постоянном произведении pV.

1-4. В одном из двух сосудов одинаковой емкости содержится водород, давление и температура которого p_a и T_a, в другом — кислород, давление и температура которого p_b и T_b. Зная, что $p_b = 2p_a$ и $T_b = 2T_a$, и считая газы идеальными, определить отношение их плотностей.

1-5. Показать, что средний коэффициент изотермической сжимаемости идеального газа

$$\gamma_{12} = \frac{1}{p_2},$$

где p_2 — конечное давление. Отсюда вывести выражение истинного коэффициента сжимаемости идеального газа, находящегося под давлением p.

1-6. Исходя из определений

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dt}\right)_p; \quad \beta_v = \frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v; \quad \gamma_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$$

и пользуясь уравнением

$$pV = nRT,$$

показать, что в идеальном газе

$$\alpha_p = \beta_v = \frac{1}{T}; \quad \gamma_t = \frac{1}{p}.$$

1-7. Даны коэффициенты α_p и γ_t идеального газа; определить его объемную концентрацию.

1-8. Установить размерности коэффициентов α_p, β_v, γ_t произвольной однородной системы. Выяснить, какой из коэффициентов изменится при изменении а) давления; б) температуры; в) объема.

1-9. Определить в случае идеального газа частные производные

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial n}\right)_{p,V}; \quad \left(\frac{\partial \gamma_t}{\partial V}\right)_{n,t},$$

где индексы после скобок указывают на постоянство величин, ими обозначаемых.

Указание. При постоянных p и V число граммолей n зависит от T.

1-10. Найти выражения коэффициентов α_p, β_v, γ_t в случае газа, уравнение состояния которого

$$p(v - b) = RT,$$

где $b = \text{const}$ (предполагается, что число граммолей $n = 1$).

1-11. Показать, что в координатной системе $pV - p$ изотермы газа, подчиняющегося уравнению $p(v - b) = RT$, где b — постоянная, будут параллельными прямыми.

1-12. Имея семейство изотерм в координатной системе $pV - p$, построить изобару в системе $pV - T$.

1-13. Предположим, что в координатной системе $pV - p$ уравнение изотермы реального газа имеет вид:

$$pV = a + bp,$$

где a и b — постоянные. Пусть точки *1* и *2* принадлежат изотерме и отношение $\frac{p_1V_1}{p_2V_2}$ известно. Определить предел отношения

$$\lim_{p \to 0}\left(\frac{pV}{p_2V_2}\right),$$

где $\lim(pV)$ — предел, к которому стремится произведение pV при $p \to 0$.

1-14. Изобразить изохору газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ в координатной системе $p - T$.

1-15. При изотермическом уменьшении давления смеси озона O_3 и кислорода O_2 озон должен постепенно переходить в O_2, при увеличении же давления, наоборот, O_2 переходит в O_3.

Пусть индексы 1 и 2 соответственно обозначают начальное и конечное состояния и пусть в состояниях *1* и *2*, принадлежащих одной и той же изотерме $p_1V_1 = kp_2V_2$, причем положительный коэффициент k может быть и больше и меньше единицы.

Считая смесь O_2 и O_3 идеальным газом,

а) показать, что $\frac{p_1}{p_2} > 1$, если $k > 1$, и $\frac{p_1}{p_2} < 1$ при $k < 1$;

б) вывести выражения для изменения числа граммолей озона при изотермическом переходе от p_1 к p_2 в случаях, когда $k > 1$, $k < 1$;

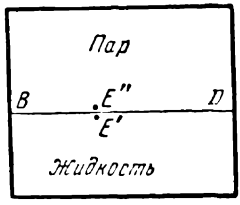
в) установить наибольшее и наименьшее значения k.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

2-1. УПРОЩАЮЩИЕ ДОПУЩЕНИЯ. НАСЫЩЕННЫЕ ЖИДКОСТЬ И ПАР

1°. Пусть жидкость и ее пар находятся в одном и том же сосуде, ничем не отделены друг от друга и, следовательно, имеют общую поверхность соприкосновения. На фиг. 2-1 в нижней части сосуда — жидкость, над ней — ее пар, а BD — поверхность раздела.



Фиг. 2-1.

Если принять во внимание силу тяжести, то на основании закона Паскаля в различных точках пара давления будут различны: чем дальше от верхней границы пара, тем больше давление. То же будет иметь место в жидкости. Кроме того, нужно иметь в виду, что поверхность раздела BD, которая изображена плоской, может быть и кривой. Так будет, если мы рассматриваем каплю жидкости и пар над ней или в случае, когда жидкость и пар заключены в капиллярную трубку.

Мы теперь же сделаем те упрощающие допущения, которые значительно облегчают изучение свойств системы жидкость — пар, не вызывая при этом грубых отклонений от действительности.

Предположим, что δ'' и δ' — удельный вес пара и жидкости, h'' — толщина парового слоя и h' — толщина слоя жидкости. Допустим, что можно пренебречь произведениями $h''\delta''$ и $h'\delta'$. Пусть, кроме того, во всех частях пара и жидкости температура одинакова.

Будем считать поверхность раздела BD плоской. При этом давления в двух бесконечно близких точках E'' и E', из кото-

рых одна находится непосредственно над поверхностью BD, а другая — непосредственно под ней, будут равны. В самом деле, благодаря поверхностному натяжению, при неплоской поверхности раздела давления в точках E'' и E' не будут одинаковы и согласно формуле Лапласа должны отличаться на конечную величину

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{\rho},$$

где σ — поверхностное натяжение; ρ — радиус кривизны поверхности.

Если же поверхность раздела плоская, то $\rho = \infty$ и потому давления в точках E'' и E' будут одинаковыми. В последующем мы вообще будем пренебрегать поверхностным натяжением. (При наличии поверхностного натяжения всякое изменение площади поверхности раздела сопровождается совершением работы.) Это обстоятельство весьма важно, когда поверхность относительно велика; его следствия изучаются в теориях капиллярности и адсорбции и вовсе не рассматриваются в этой книге.

Из этих предположений следует, что во всех частях системы жидкость — пар должно быть одно и то же давление, которое мы обозначим через p.

2°. Будем считать, что система жидкость—пар находится в равновесии, если с течением времени ни температура, ни давление, ни массы m' и m'' жидкости и пара не изменяются.

Справедливость этого утверждения вытекает из того, что, как будет показано в § 2-8, при постоянных m', m'' и одинаковых во всех точках давлениях и температурах ни один признак системы жидкость — пар не изменяется с течением времени.

Когда в системе жидкость — пар имеет место равновесие, жидкость и пар называются насыщенными[1].

Таким образом, насыщенными называются жидкость и ее пар, если их общая температура и общее давление таковы, что при привёдении их в соприкосновение ни переход жидкости в пар, ни переход пара в жидкость не имеет места.

2-2. ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

1°. Экспериментами твердо установлено, что при равновесии системы жидкость—пар определенной температуре должно соответствовать вполне определенное давление, т. е. давление должно быть однозначной функцией температуры:

$$p = \varphi(t). \tag{2-1}$$

[1] Насыщенный пар, т. е. пар, насыщающий пространство, ему предоставленное; термин „насыщенная жидкость" удобен краткостью и тем, что он ассоциируется с термином „насыщенный пар".

Так, например, если взять воду и ее пар, то, выражая давление в миллиметрах ртутного столба, имеем:

Таблица 2-1

t, °C	p, *мм* рт. ст.	t, °C	p, *мм* рт. ст.	t, °C	p, *мм* рт. ст.
0	4,579	40	55,32	90	526,00
5	6,539	50	92,52	100	760,00
10	9,205	60	149,40	150	3 571
20	17,529	70	233,79	200	11 664
30	31,810	80	355,20	230	29 836

Необходимость существования зависимости (2-1) доказывается теоретически в гл. 19.

Чтобы лучше понять значение того обстоятельства, что давление является функцией температуры, рассмотрим следующий пример.

Пусть система жидкость — пар заключена в цилиндр с поршнем, нагруженным гирями. Предположим, что цилиндр погружен в ванну, обеспечивающую постоянство температуры системы, и трения между поршнем и стенками цилиндра нет.

При отсутствии трения для неподвижности поршня необходимо, чтобы внешнее давление f равнялось давлению p системы ($f = p$). С другой стороны, согласно (2-1) $p = \varphi(t)$, и поэтому при $t = \text{const}$ также и $p = \text{const}$. Таким образом, при постоянной температуре для равновесия системы необходимо, чтобы и давление $f = p = \varphi(t)$ было постоянным.

Увеличим теперь нагрузку на весьма малую величину; при этом внешняя сила (а, следовательно, и давление f) возрастает, между тем как давление p не изменяется (так как $t = \text{const}$). Поэтому поршень начнет опускаться; это вызовет уменьшение объема, занимаемого паром. Но при постоянных t и p удельный объем пара тоже должен быть постоянным; ввиду этого уменьшение объема, занимаемого паром, должно привести к уменьшению массы пара, т. е. к переходу пара в жидкость. Следовательно, увеличение внешнего давления при постоянной температуре системы жидкость—пар приводит к уменьшению объема системы и переходу пара в жидкость. Поршень остановится, только придя в соприкосновение с поверхностью жидкости, т. е. только тогда, когда весь пар перейдет в жидкость.

Наоборот, если при постоянной температуре уменьшить нагрузку на поршень, то он начнет подниматься, увеличивая объем, занимаемый паром. Так как удельный объем пара постоянен (при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$), то увеличение объема со-

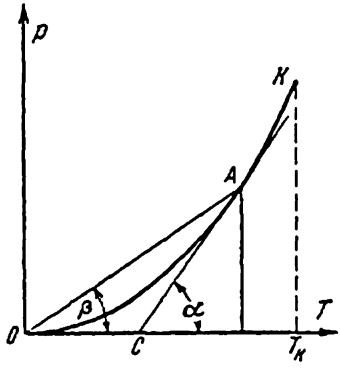
провождается переходом жидкости в пар; этот переход будет продолжаться до полного исчезновения жидкости.

Таким образом

[2-А]. При постоянной температуре самое незначительное изменение внешнего давления вызовет весьма значительные изменения в системе жидкость—пар.

2°. Чтобы лучше оттенить эту особенность системы жидкость—пар, рассмотрим, что произойдет в газе при изотермическом изменении внешнего давления.

Увеличим внешнее давление на весьма малую величину Δf; поршень начнет опускаться, уменьшая объем газа. Но при изотермическом уменьшении объема давление газа возрастает. Таким образом, поршень остановится, когда увеличение Δp давления газа станет равным Δf. Видим, что малое изменение внешнего давления вызывает малое изменение состояния газа, температура которого поддерживается постоянной.



Фиг. 2-2.

То же справедливо по отношению ко всякой однородной системе. Описанные нами особенности системы жидкость — пар свойственны не только этой системе, но и всем тем неоднородным системам, давление которых является функцией только температуры (о таких системах см. гл. 19).

3°. Вид функции $p = \varphi(t)$, выражающей зависимость давления системы жидкость — пар от ее температуры, неизвестен. Здесь приведены еще одна таблица и график функции $\varphi(T)$, где T — абсолютная температура (фиг. 2-2). На фигуре легко видеть, что с понижением температуры давление системы жидкость — пар (или, как часто говорят, давление насыщенного пара) быстро падает и становится весьма малым уже тогда, когда температура хотя и мала, но еще далека от абсолютного нуля. Это видно из таблицы 2-2 давлений насыщенных паров ртути.

В дальнейшем нам понадобится следующее экспериментально установленное свойство давления насыщенного пара: если по оси абсцисс откладывать абсолютную температуру, а по оси ординат — давление p, то получим кривую OAK, обращенную выпуклостью к оси OT (фиг. 2-2), поэтому в любой точке линии OAK

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dt} > \frac{p}{T}. \qquad (2\text{-}2)$$

Таблица 2-2

t, °C	Давление, *мм* рт. ст.	t, °C	Давление, *мм* рт. ст.	t, °C	Давление, *мм* рт. ст.
0	0,00019	40	0,0063	80	0,093
10	0,00050	50	0,013	90	0,165
20	0,0013	60	0,026	100	0,285
30	0,0029	70	0,050	200	18,25

В самом деле, проведем касательную CA в произвольной точке A кривой OAK и пусть CA образует с осью температур угол α. Тогда $\frac{dp}{dt} = \operatorname{tg}\alpha$. Соединим A с началом координат O. Обозначив угол, образованный хордой OA с осью температур, через β, имеем: $\operatorname{tg}\beta = \frac{p}{T}$.

Но $\operatorname{tg}\alpha > \operatorname{tg}\beta$; следовательно, и $\frac{dp}{dt} > \frac{p}{T}$.

Умножим обе части (2-2) на T; так как T всегда положительна, то умножение не изменит знака неравенства, и мы получим:

$$T\frac{dp}{dt} > p, \quad T\frac{dp}{dt} - p > 0. \tag{2-3}$$

Свойство (2-2) можно выразить и так: одинаковым приращениям температуры соответствуют тем бóльшие приращения давления, чем больше первоначальная температура.

4°. Существенной особенностью кривой OAK является то, что она кончается в некоторой точке K, абсцисса которой T_k; T_k и K называются критической температурой и критической точкой; о них подробнее сказано в § 2-3,2°.

Как увидим ниже, при температуре выше T_k жидкость не может существовать, поэтому не может существовать и система жидкость—пар. T_k—та наивысшая температура, при которой еще может существовать система жидкость — пар. В точке K производная $\frac{dp}{dt}$ больше, чем во всех других точках кривой, но всегда конечна.

2-3. УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ НАСЫЩЕННЫХ ЖИДКОСТИ И ПАРА

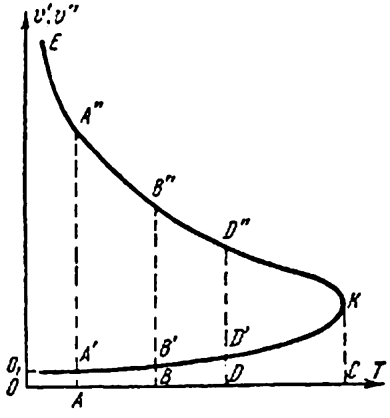
1°. Экспериментальные данные показывают, что в равновесной системе жидкость — пар удельный объем v' жидкости и удельный объем v'' пара — функции только температуры или только давления, т. е.

$$v' = \psi_1(t); \; v'' = \omega_1(t) \tag{2-4}$$

или

$$v' = \psi_2(p); \quad v'' = \omega_2(p). \tag{2-5}$$

Легко показать, что так и должно быть. Действительно, в обычных условиях удельный объем однородной системы является функцией давления и температуры. Так как насыщенные жидкость и пар, взятые в отдельности, однородны, то можем написать:



Фиг. 2-3.

$$v' = \psi_3(p, t); \quad v'' = \omega_3(p, t),$$

но в системе жидкость — пар $p = \varphi(t)$; следовательно,

$$v' = \psi_3[\varphi(t), t].$$

Обозначив $\psi_3[\varphi(t), t]$ через $\psi_1(t)$, получим:

$$v' = \psi_1(t).$$

Таким же образом может быть показано, что $v'' = \omega_1(t)$.

Если рассматривать t как функцию p, т. е. принять $t = F(p)$, то мы имели бы

$$v' = \psi_3[p, F(p)]; \quad v'' = \omega_3[p, F(p)];$$

положив

$$\psi_3[p, F(p)] = \varphi_4(p) \text{ и } \omega_3[p, F(p)] = \omega_4(p),$$

получим:

$$v' = \psi_4(p); \quad v'' = \omega_4(p).$$

2°. Вид функций $\psi_1(t)$; $\omega_1(t)$; $\psi_2(p)$ и $\omega_2(p)$ неизвестен.

По таблицам, составленным на основании экспериментальных данных, легко построить графики этих функций. На диаграмме фиг. 2-3 дана характерная кривая, изображающая зависимость удельных объемов v' и v'' насыщенной жидкости и насыщенного пара от температуры.

Ветвь $O'A'B'D'K$ кривой представляет собой удельные объемы насыщенной жидкости, а ветвь $EA''B''D''K$ — насыщенного пара. В точке K обе ветви имеют общую касательную CK, перпендикулярную оси температур.

Мы видим, что при постоянном увеличении температуры, начиная с 0°K, удельный объем жидкости сначала возрастает чрезвычайно медленно, а затем быстрее; возрастание становится очень быстрым в непосредственной близости от точки K. Так, при значениях абсолютной температуры $T = 0$, OA, OB,

OD, OC удельный объем насыщенной жидкости равен OO', AA', BB', DD', CK.

Удельный объем v'' насыщенного пара неизменно падает с повышением температуры. Это падение, чрезвычайно быстрое при температурах, близких к 0° К, затем замедляется и становится снова очень значительным в непосредственной близости от точки K. Если, понижая температуру, приближаться к 0° К, то v'' беспредельно увеличивается: при $T \to 0$ $v' \to \infty$.

Для различных значений T имеем:

$T=0$	$0A$	$0B$	$0D$	$0C$
$v'=OO'$	AA'	BB'	DD'	CK
$v''=\infty$	AA''	BB''	DD''	CK
$v''-v'=\infty$	$A'A''$	$B'B''$	$D'D''$	0

т. е. разность $v''-v'$ удельных объемов насыщенных пара и жидкости, оставаясь всегда положительной, быстро уменьшается при увеличении температуры от абсолютного нуля и равна нулю при $T=T_{крит}=OC$.

Состояние системы жидкость — пар, в котором удельный объем насыщенной жидкости равен удельному объему насыщенного пара, называется критическим.

Температура $T_k=OC$, удельные объемы $v'=v''=CK$ и давление в точке K называются критической температурой, критическим удельным объемом и критическим давлением.

Итак, удельный объем $v'=\psi_1(t)$ — возрастающая функция температуры. Производная $\frac{dv'}{dt}$ равна нулю при 0° К; при постепенном повышении температуры эта производная увеличивается сначала очень медленно, потом все быстрее, и становится положительной бесконечностью в критической точке:

$$\frac{dv'}{dt}=+\infty \text{ при } T=T_k=OC;$$

$v''=\omega_1(t)$ — убывающая функция температуры, производная

$$\frac{dv''}{dt}<0 \text{ всегда; } \frac{dv''}{dt}=-\infty \text{ при } T=0,$$

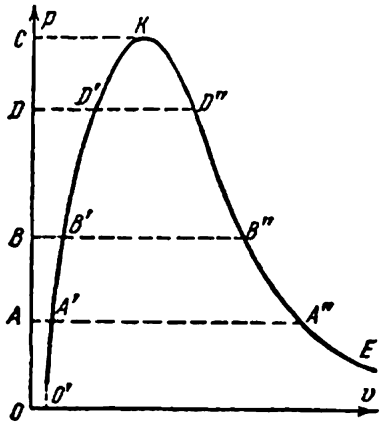
а затем абсолютное значение этой производной при повышении температуры сначала уменьшается, а вблизи критической температуры снова быстро возрастает и становится бесконечно большим в критической точке:

$$\frac{dv''}{dt}=-\infty \text{ при } T=T_k=OC.$$

Кривая $0'A'B'D'KD''B''A''E$ называется линией (или кривой) насыщения. Часть $0'A'K$ этой кривой, представляющая удельные объемы насыщенной жидкости, называется ветвью жидкости или нижней предельной кривой.

Часть $EA''K$ линии насыщения, представляющая собой удельные объемы насыщенного пара, называют ветвью пара или верхней предельной кривой.

Ветвь пара имеет точку перегиба (там, где абсолютное значение производной $\frac{dv'}{dt}$ достигает минимума).



Фиг. 2-4.

3°. Часто пользуются не диаграммой $v-T$, а диаграммой $p-v$, т. е. графиками функций $v'=\psi_2(p)$ и $v''=\omega_2(p)$, а не функций $\psi_1(t)$ и $\omega_1(t)$.

Обычно на фигурах ось удельных объемов располагается параллельно строчкам книги, ось давлений — перпендикулярно им (фиг. 2-4).

Кривая $0'A'B'D'K$ представляет собой удельные объемы насыщенной жидкости в зависимости от давления, т. е. является графиком функции $v'=\psi_2(p)$ и называется, как и на диаграмме $v-T$ (фиг. 2-3), ветвью жидкости или нижней предельной кривой.

Кривая $EA''B''D''K$ является графиком функции $v''=\omega_2(p)$ и называется ветвью пара или верхней предельной кривой. Обе ветви соединяются в критической точке K, имея общую касательную, параллельную оси объемов, и вместе образуют линию насыщения $0'A'B'D'KD''B''A''E$.

Как видим, при постепенном увеличении давления от нуля до критического давления удельный объем насыщенной жидкости возрастает сначала крайне медленно, затем быстрее и, наконец, очень быстро вблизи критического давления ($p_k=0C$).

Так, при

$$\begin{array}{cccccc} p=0 & & 0A & 0B & 0D & 0C \\ v'=00' & & AA' & BB' & DD' & CK. \end{array}$$

Производная $\frac{dv'}{dp}$ очень мала при значениях p, близких к нулю, и, постепенно возрастая, становится положительной бесконечностью в критической точке (при $p=p_k=0C$).

Удельный объем v'' насыщенного пара уменьшается с повышением давления и становится равным удельному объему насыщенной жидкости в точке K при $p = p_k$. При малых значениях давления удельный объем насыщенного пара быстро возрастает с уменьшением давления и стремится к бесконечности, когда p стремится к нулю.

Таким образом, значениям давления $p = 0$ $0A$ $0B$ $0D$ $0C$ соответствуют значения $v'' = \infty$ AA'' BB'' DD'' CK.

Производная $\frac{dv''}{dp}$ отрицательна при всех значениях давления;

$$\frac{dv''}{dp} = -\infty \quad \text{при} \quad p = 0 \quad \text{и} \quad p = p_к = 0C.$$

При увеличении p от нуля абсолютное значение производной $\frac{dv''}{dp}$ сначала уменьшается и достигает минимума при некотором значении $p = OD$, близком к p_k, а затем снова увеличивается.

Следовательно, ветвь пара имеет точку перегиба в D''.

Разность $v'' - v'$ удельных объемов бесконечно велика при $p = 0$; с увеличением p эта разность ($A'A''$, $B'B''$, $D'D''$ . . .) постепенно уменьшается и становится равной нулю в критической точке K.

4° Различные вещества в жидком состоянии имеют различные свойства. Так, вода по своим физическим свойствам во многом отличается от остальных жидкостей. Одной из особенностей воды (уже упомянутой в § 1-4) является то, что изобарное (при $p = 1$ *am*) увеличение температуры от 0 до 4° С сопровождается увеличением плотности; достигнув максимума при $t = 4°$ С, плотность падает при дальнейшем изобарном повышении температуры. Некоторые последствия этого рассмотрены ниже (гл. 4 и 7). Следствием этого обстоятельства является и то, что в интервале температур 0—4° С ветвь жидкости в случае воды поднимается на диаграмме $p - V$ не слева направо, а справа налево. Рядом интересных особенностей обладает также гелий.

Однако в настоящей главе и в гл. 8 специфические особенности отдельных веществ в жидком состоянии вовсе не изучаются, а рассмотрены те свойства системы жидкость—пар которые являются общими, присущими всем веществам, и считаются твердо установленными.

2-4. ИЗОТЕРМЫ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА

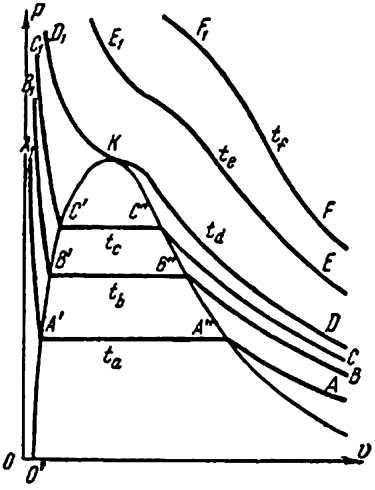
1°. Обстоятельное исследование превращения газа в жидкость было впервые выполнено (Эндрюсом) следующим образом. Пусть в состоянии A (фиг. 2-5) давление газа мало, объем

велик, а температура равна t_a. Подвергнем этот газ (масса которого постоянна) изотермическому сжатию при температуре t_a.

Слову „сжимать" нередко придают двоякий смысл: сжимать — уменьшать объем системы, сжимать — увеличивать внешнее давление на систему.

В настоящей книге „сжимать" означает уменьшать объем системы.

Будем отмечать, как изменяется давление при постепенном уменьшении объема. Мы получим линию $AA''A'A_1$, состоящую из трех участков. На первом участке — AA'' — изотермическое уменьшение объема сопровождается увеличением давления.



Фиг. 2-5.

На втором участке — $A''A'$, представляющем собой отрезок прямой, параллельной оси объемов, давление постоянно. Третий участок — $A'A_1$ — представляет собой кривую, круто поднимающуюся вверх справа налево, т. е. на этом участке небольшому уменьшению объема соответствует весьма значительное увеличение давления.

Установлено, что всем точкам правого участка AA'' соответствует газообразное состояние вещества. На среднем участке, начиная с точки A'', газ постепенно превращается в жидкость, и в точке A' система состоит только из жидкости. На участке $A'A_1$ изотермы происходит сжатие жидкости.

Таким образом, на среднем участке $A''A'$ мы имеем неоднородную систему жидкость — пар (насыщенный пар, насыщенная жидкость), и так как давление p системы жидкость—пар зависит только от температуры, которая поддерживается постоянной ($t = t_a = \text{const}$), то и $p = \text{const}$, т. е. этот участок изотермы должен быть отрезком прямой, параллельной оси объемов. В точках A'' и A' мы имеем соответственно насыщенный пар и насыщенную жидкость.

На крайних участках система однородна: на $A'A_1$ имеем ненасыщенную жидкость, а на AA'' — газ, который называют иначе перегретым паром.

Возьмем еще температуры t_b, t_c, t_d, t_e, t_f, причем

$$t_a < t_b < t_c < t_d < t_e < t_f.$$

Производя сжатие при $t_b = \text{const}$, получим изотерму $BB''B'B_1$. Таким же путем при $t_c = \text{const}$, $t_d = \text{const}$ и т. д. мы получили бы изотермы $CC''C'C_1$, DKD_1, EE_1, FF_1, расположенные одна выше другой.

Первые три изотермы—$AA''A'A_1$, $BB''B'B_1$, $CC''C'C_1$—вполне напоминают одна другую: каждая из них состоит из трех участков, причем на $A''A$, $B''B$, $C''C$ мы имеем газ (ненасыщенный пар), на $A'A_1$, $B'B_1$, $C'C_1$ система является ненасыщенной жидкостью, а средние участки $A''A'$, $B''B'$, $C''C'$ представляет систему жидкость — пар.

Однако чем выше температура, тем меньше длина среднего участка:

$$A''A' > B''B' > C''C_1.$$

2°. Если представить себе еще несколько изотерм, расположенных выше изотермы $CC''C'C_1$ и ниже точки K, то при переходе от каждой из них к соседней, лежащей выше, длина среднего участка, постепенно уменьшаясь, стремится к нулю.

Первой изотермой, не имеющей среднего прямолинейного участка, является DKD_1. На этой изотерме прямолинейный участок превращается в точку K, в которой касательная параллельна оси объемов.

Линия $A''B''C''KC'B'A'$ — это линия насыщения, $A'B'C'K$ — ветвь жидкости, $A''B''C''K$ — ветвь пара.

Как сказано в § 2-3,2°, K называется критической точкой, температура, давление и объем в K — критическими температурой, давлением и объемом, а изотерма DKD_1 — критической изотермой.

Изотермы EE_1 FF_1, температура которых выше критической, расположены выше критической изотермы и не имеют никаких общих точек с линией насыщения. Следовательно, на этих изотермах газ не может превратиться в жидкость, как бы ни было велико давление. Таким образом, изотермическим сжатием можно газ превратить в жидкость только тогда, если температура не превосходит критической.

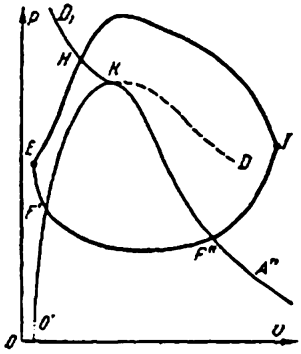
3.° Линия насыщения и часть KD_1 критической изотермы, расположенной выше критической точки K, делят квадрант диаграммы $p - v$ на три части (фиг. 2-5).

Площадь, ограниченная осью объемов и линией насыщения $0'A'B'C'KC''B''A''$, является областью насыщения: каждая точка, лежащая ниже линии насыщения, представляет собой смесь насыщенных пара и жидкости.

Область, ограниченная осью $0p$ давлений, отрезком $00'$ оси объемов, ветвью жидкости $0'A'B'C'K$ и верхней частью KD_1 критической изотермы, является областью жидкости.

В третьей части квадранта, расположенной правее верхней части KD_1 критической изотермы и правее ветви пара $KC''B''A''$, система находится в газообразном состоянии.

Следует иметь в виду, что переход из области жидкости в область газа можно осуществить посредством весьма различных процессов. Так, например (фиг. 2-6), из E можно перейти в J и по линии $EF'F''I$ и по линии EHI. На участках EF' и $F''I$ имеем соответственно жидкость и газ; на участке $F'F''$ система состоит из насыщенных жидкости и пара, резко отличающихся друг от друга по своим физическим свойствам (например, по удельным объемам).



Фиг. 2-6.

Линия EHI целиком расположена вне области насыщения и пересекает верхний участок KD_1 критической изотермы в точке H; вдоль всей линии EHI изменения в физических свойствах происходят вполне постепенно; в частности, в точке H не происходит никаких резких изменений. Вследствие этого говорить о том, что слева от KD_1 мы имеем жидкое состояние, а правее KD_1 — газообразное, можно только условно. О всяком переходе от E к I по линии, пересекающей верхний участок KD_1 критической изотермы, можно сказать то же самое: вследствие постепенности в изменениях физических свойств нет возможности указать, где именно жидкость переходит в газ. Однако мы условимся считать, что этот переход происходит именно в точке пересечения линии процесса с участком KD_1 критической изотермы, и будем говорить, что KD_1 отделяет область жидкости от области газа.

Нижняя часть критической изотермы в только что указанном разграничении квадранта на области никакой роли не играет.

4°. Нетрудно произвести аналогичное разграничение трех областей на квадранте диаграммы $v — T$ (фиг. 2-7).

На диаграмме $p — v$ в верхней части KD_1 критической изотермы объем уменьшается от K к D_1. Следовательно, этой части критической изотермы на диаграмме $v — T$ соответствует KC_1; нижней же части KD критической изотермы соответствует на диаграмме $v — T$ пунктирная прямая KC.

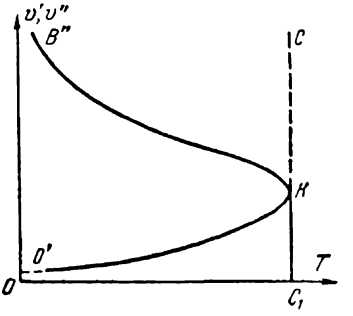
Таким образом, мы приходим к следующему разделению квадранта диаграммы $v — T$ на области.

В области, ограниченной осью объемов и линией насыщения, система представляет собой смесь насыщенного пара и жидкости.

В области OC_1KO', где C_1K — отрезок критической изотермы, а KO' — ветвь жидкости, система находится в виде жидкости; в области, расположенной правее ветви $B''K$ пара и правее отрезка KC_1 критической изотермы, система представляет собой газ (ненасыщенный или перегретый пар).

5°. Чтобы произвести такое же разделение на области квадранта диаграммы $p-T$, обратимся к изотермам на диаграмме $p-v$.

Рассмотрим, например, изотерму $AA''A'A_1$ (фиг. 2-8). Вдоль этой изотермы система находится в газообразном состоянии на участке AA'', система представляет собой жидкость на участке A_1A' и оказывается смесью жидкости и пара на участке $A'A''$, т. е., когда давление выше некоторого предельного значения $a_1A'=a_2A''$, система может (на этой изотерме) находится только ввиде жидкости; если давление меньше a_2A'', то система представляет собой газ. При давлении же, равном a_2A'', имеем смесь жидкости и пара.



Фиг. 2-7.

На линии $p-T$ (фиг. 2-9) каждой температуре соответствует значение давления, при котором жидкость и пар могут сосуществовать. Таким образом, изотерма $AA''A'A_1$ диаграммы $p-v$ (фиг. 2-8) на диаграмме $p-T$ представляется прямой $a_2AA''A_1$, причем на участке a_2AA'', на котором давление возрастает от нуля до a_2A'', имеем газ. Так как (фиг. 2-8) $a_1A'=a_2A'$, то на изотерме диаграммы $p-T$ точка A' совпадает с A''. Ввиду этого прямолинейный участок $A''A'$ изотермы на диаграмме $p-v$ представляется на диаграмме $p-T$ точкой (обозначенной на диаграмме буквами A' и A''); этой точкой и изображается весь переход пара в жидкость. На отрезке $A'A_1$ изотермы система является жидкостью.

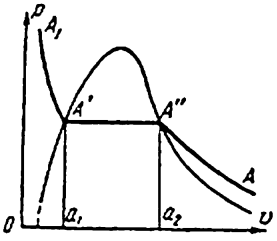
Мы также уже знаем (п. 2° настоящего параграфа), что при температуре выше критической жидкость не может существовать. На фиг. 2-9 K — критическая точка; CK — нижняя часть критической изотермы, KC_1 — ее верхняя часть.

Из всего сказанного следует, что выше линии $p-T$ и левее верхней части KC_1 критической изотермы система представляет собой жидкость; ниже линии $p-T$ и правее верхней части KC_1 критической изотермы — газ.

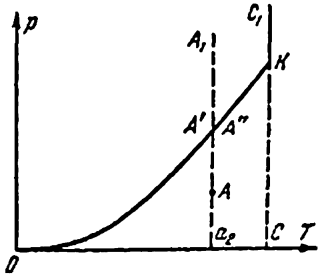
Область насыщения, являющаяся на диаграммах $p-v$ и $v-T$ площадью, ограниченной линией насыщения и осью объемов, на диаграмме $p-T$ представляется линией $OA'K$. В каждой точке этой линии мы можем представить себе сосуществующими насыщенные жидкость и пар в любых пропорциях.

5°. К мысли о существовании критического состояния и критической температуры впервые пришел Дмитрий Иванович Менделеев в 1860 г. Он назвал эту температуру температурой абсолютного кипения жидкости.

Критическая температура углекислоты была установлена в 1861 г. Т. Эндрюсом, посвятившим исследованию критиче-



Фиг. 2-8.



Фиг. 2-9.

ского состояния много времени. Полное описание работы Эндрюса появилось в 1869 г.

Начиная с этого времени, теория критического состояния и определение критических значений давления, температуры и удельного объема надолго привлекли к себе внимание физиков и химиков.

В изучении критического состояния и установлении критических величин роль русских ученых весьма значительна.

Нужно иметь в виду, что наблюдение критического состояния и экспериментальное определение критических значений различных величин представляют большие трудности, вытекающие из того, что при приближении к этому состоянию сжимаемость насыщенной жидкости становится весьма большой и приводит к ее неоднородности.

Даже очень малые доли примесей резко изменяют значения критических величин, и необходимые меры предосторожности были выработаны только по прошествии довольно продолжительного времени.

Согласно А. Г. Столетову к 1894 г. четвертая доля всего запаса данных по критическим температурам, который имелся в физических таблицах Ландольта-Борнштейна, была добыта проф. М. П. Авенариусом и его сотрудниками (В. И. Зайончев-

ским, О. Э. Страуссом, А. И. Надеждиным, К. И. Жуком и И. И. Косоноговым) в лаборатории Киевского университета, организованной в 1873 г. Эти данные отличались большой точностью.

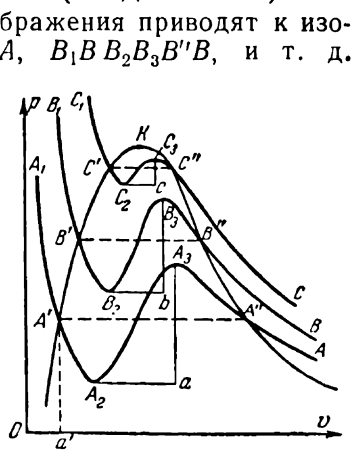
Так, О. Э. Страусс установил правило определения критической температуры смесей нескольких жидкостей и из опытов со смесями спирта и воды нашел в 1882 г. для критической температуры воды значения 366 — 377° С, а в 1885 г. А. И. Надеждин произвел прямое определение этой температуры (в настоящее время критическая температура воды считается равной 374° С). Между тем в то время критические температуры одной и той же жидкости, определенные различными авторами, отличались на несколько десятков градусов (40 — 50° С и больше).

В начале 80-х годов появились пространные исследования Б. Б. Голицина о критическом состоянии. В разъяснении ряда недоразумений, связанных с неправильными представлениями о сущности критического состояния и с методами измерения критических значений величин, очень положительную роль сыграли четыре „Заметки о критическом состоянии тел" проф. А. Г. Столетова (1882 — 1894 гг).

В это же приблизительно время (1893 г.) было опубликовано весьма обстоятельное исследование Л. Богаевского.

2-5. ИЗОТЕРМЫ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1°. Некоторые теоретические соображения приводят к изотермам, имеющим вид $A_1A'A_2A_3A''A$, $B_1BB_2B_3B''B$, и т. д. (фиг. 2-10). Пусть жидкость находится в состоянии A_1 (фиг. 2-10). При изотермическом расширении получим линию A_1A', где A' — точка на ветви жидкости.



Фиг. 2-10.

При некоторых условиях дальнейшее изотермическое увеличение объема происходит не по линии $A'A''$, а по линии $A'A_2$, плавно продолжающей линию A_1A'.

На линии $A'A_2$ пар вовсе не образуется, жидкость продолжает оставаться однородной и оказывается ненасыщенной: в том состоянии, в котором жидкость находится в любой точке линии $A'A_2$, она не может быть в равновесии с паром. Причина этого вполне понятна: жидкость и пар могут быть в равновесии, если при температуре изотермы $A_1A'A''A$ давление равно $a'A'$. В точках же линии $A'A_2$ давление меньше $a'A'$.

Таким же образом изотермическое сжатие по линии AA'' при некоторых условиях может быть продолжено не по прямой $A''A'$, а по линии $A''A_3$, на которой жидкость не образуется, газ продолжает оставаться однородным и оказывается ненасыщенным, т. е. не находится в равновесии с жидкостью.

Ненасыщенную жидкость на участке $A'A_2$ изотермы и ненасыщенный пар на ее участке $A''A_3$ называют иногда перегретой жидкостью и переохлажденным паром.

При попытке продолжить изотермическое расширение ненасыщенной жидкости, находящейся в состоянии A_2, однородность нарушается: вместо ненасыщенной жидкости образуются насыщенные жидкость и пар, а давление становится равным давлению на прямолинейном участке $A'A''$ изотермы; действительное расширение осуществляется на этом участке.

Точно так же при попытке дальнейшего сжатия газа, находящегося в состоянии A_3, однородность нарушается, ненасыщенный пар превращается частью в насыщенный пар, частью в насыщенную жидкость при давлении, равном давлению на прямолинейном участке $A'A''$ изотермы. Действительное сжатие происходит по этому участку.

Однако вполне точно установлено следующее. Разности объемов и давлений в точках A_2 и A_3 соответственно равны A_2a и aA_3. Обозначим эти же разности на изотермах $B_1B'B_2B_3B''B$ и $C_1C'C_2C_3C''C$ через B_2b, bB_3, и C_2c, cC_3. Оказывается, чем выше температура изотермы, тем меньше эти разности, т. е.

$$A_2a > B_2b > C_2c;\ aA_3 > bB_3 > cC_3,$$

иначе

$$A_2A_3 > B_2B_3 > C_2C_3.$$

На критической изотерме все эти разности равны нулю, т. е. при постепенном повышении температуры изотерм участок A_2A_3 постепенно уменьшается и на критической изотерме стягивается в точку, совпадающую с точкой K.

2°. Здесь следует сделать несколько замечаний.

а) Рассматривая изотермы чистого вещества, мы все время предполагаем, что изменения температуры, давления и объема происходят в таких пределах, в которых это вещество в твердом виде не может находится в равновесии.

Расширив пределы изменений температуры, давления и объема, мы бы нашли такие их значения, при которых существуют твердое тело и его пар, твердая и жидкая разновидности взятого вещества или даже одновременно твердая и жидкая разновидности и их пар.

б) В последующем нам понадобится взаимное расположение ветви пара и изотерм, пересекающих ее. На фиг. 2-5 и 2-10 видно, что в точке пересечения любой изотермы с ветвью пара последняя неизменно оказывается более крутой чем первая.

Следует также запомнить, что каждая изотерма, расположенная ниже критической, пересекает раз ветвь пара и раз — ветвь жидкости.

в) Наконец, нужно иметь в виду, что ниже некоторой температуры жидкое агрегатное состояние переходит в твердое и, таким образом, система жидкость — пар превращается в систему твердое тело — пар. Однако в ряде случаев давление, соответствующее этой температуре, очень мало (в случае воды это давление 4,58 *мм*, а в случае ртути оно ничтожно мало). В настоящей книге обычно предполагается, что в системе жидкость — пар давление может достичь очень малых значений: это и имеется в виду, когда говорится, что давление стремится к нулю.

2-6. ОБЩЕЕ УСЛОВИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСИЯ

1°. В п. 1°, 2° § 2-2 мы видели, что при изотермическом изменении внешнего давления газ и система жидкость — пар ведут себя резко различно. Это различие удобнее всего характеризовать посредством понятия „устойчивость равновесия".

Пусть значения признаков a, b, c... системы в состояниях *1* и *2* соответственно равны a_1, b_1, c_1... и a_2, b_2, c_2...

Если каждая из разностей $a_2 - a_1$, $b_2 - b_1$, $c_2 - c_1$... равна нулю или бесконечно мала, то состояния *1* и *2* считаются бесконечно близкими.

Если же хоть одна из указанных разностей не нуль и не бесконечно мала, а конечна, то изменение состояния конечно.

Так, например, если в системе жидкость—пар приращения температуры, давления, массы пара... бесконечно малы (dt, dp, dm''), то состояния *1* и *2* — бесконечно близки; если же приращения давления и температуры равны нулю, а приращение массы пара конечно, то разница между состояниями *1* и *2* конечна.

2°. Равновесное состояние системы зависит от внешних условий, т. е. от внешнего давления, температуры окружающей среды, внешнего силового поля и т. д.

Вопросы равновесия детально рассмотрены в гл. 18 — 21 настоящей книги. Здесь же мы только коснемся изменений равновесных состояний, вызываемых изменениями внешнего давления f и температуры τ окружающей среды.

Если система заключена в оболочку, хорошо проводящую тепло, то для равновесия необходимо, чтобы температуры системы t и среды τ были одинаковы ($t=\tau$).

Если система отделена от среды поршнем, могущим двигаться без трения, то равновесие возможно только тогда, когда давление системы и внешнее давление одинаковы ($p=f$).

Очевидно, при таких условиях при изменении f и τ могут измениться p и t и все те признаки системы, которые зависят от p и t.

Итак, изменения внешнего давления и температуры среды могут вызвать изменения равновесного состояния системы.

Если бесконечно малые изменения δf и $\delta\tau$ внешнего давления и температуры переводят систему в новое состояние равновесия, бесконечно мало отличающееся от старого (соответствующего значениям f и τ давления и температуры), то равновесие называется устойчивым относительно изменений давления и температуры.

Если же изменениям δf и $\delta\tau$ соответствует конечное изменение равновесного состояния, то равновесие считается неустойчивым относительно изменений f и τ.

Иногда случается, что одним и тем же значениям давления и температуры соответствует сколько угодно состояний равновесия, отличающихся друг от друга конечным образом. В этом случае равновесие называется безразличным (относительно изменений давления и температуры).

Так, при постоянных f и τ превратим в равновесной системе жидкость—пар массу Δm жидкости в пар. При этом массы m' и m'' жидкости и пара и объем V системы станут равными $m'-\Delta m$, $m''+\Delta m$, $V+\Delta V$, но система снова будет в равновесии.

Следовательно, равновесие системы жидкость—пар является безразличным относительно изменения объема и масс m', m'' (при $f=\text{const}$, $\tau=\text{const}$).

Согласно [2-А] незначительным изменением f можно вызвать значительные изменения m', m'' и V. Однако, как только f примет начальное значение, система окажется в состоянии равновесия при новых значениях объема и масс жидкости и пара.

В § 18-1 дано более общее определение этих видов равновесия.

3°. Здесь нам понадобится условие устойчивости в случае, когда температуры системы и среды равны и постоянны. Условие изотермической устойчивости, выведенное в § 4-5, применимо ко всем без исключения системам и состоит в следующем.

[2-Б]. Для устойчивости равновесия относительно изотермического изменения внешнего давления необходимо, чтобы бесконечно малые изотермические изменения объема и давления системы d_tV и d_tp были различных знаков, т. е.

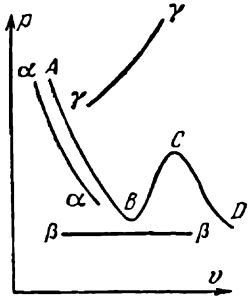
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t<0. \qquad (2\text{-}6)$$

Равновесие будет безразличным, если производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$, и неустойчивым при $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 0$.

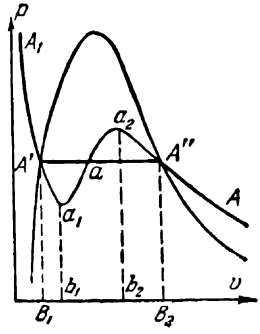
Предполагается, что масса всей системы постоянна.

4°. Представим себе (фиг. 2-11), что линии $\beta\beta$, $\gamma\gamma$, $\alpha\alpha$, $ABCD$ — различные изотермы на диаграмме $p - V$. Условие $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0$ означает, что в рассматриваемой точке изотермы касательная образует тупой угол с осью объемов.

Следовательно, в каждой точке изотермы $\alpha\alpha$ система может находиться в состоянии устойчивого (относительно изменения объема) равновесия.



Фиг. 2-11.



Фиг. 2-12.

$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$ в каждой точке изотермы $\beta\beta$; $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 0$ в каждой точке изотермы $\gamma\gamma$. Поэтому во всех точках изотермы $\beta\beta$ система находится в безразличном равновесии; в точках же изотермы $\gamma\gamma$ равновесие неустойчиво.

Изотерма $ABCD$ состоит из трех участков: AB, BC, CD.

Согласно только что сказанному в любой точке участков AB и CD равновесие системы будет устойчивым, а на участке BC устойчивое равновесие невозможно.

Обратимся к изотермам чистого вещества в неоднородной области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа. Как уже было сказано, кроме изотермы $A_1A'aA''A$, рассматривают еще изотерму $A_1A'a_1aa_2A''A$ (фиг. 2-12).

Сказанное об изотермах позволяет утверждать, что на участках A_1A' и $A''A$ первой изотермы и $A_1A'a_1$, $a_2A''A$—второй равновесие системы будет устойчивым; на среднем участке $A'aA''$ первой изотермы равновесие безразличное, на среднем же участке a_1aa_2 второй изотермы равновесие было бы неустойчивым, и поэтому этот участок никогда не наблюдается.

Из всего сказанного следует, что при постоянной температуре: чистое вещество в виде однородной жидкости находится в состоянии устойчивого равновесия при всех значениях внешнего давления, превышающих значение b_1a_1; равновесие же чистого вещества в виде однородного газа устойчиво при всех значениях внешнего давления, меньших b_2a_2. Наконец, если чистое вещество образует систему жидкость — пар, то его равновесие безразлично относительно изменений объема.

5°. Положительный знак производной $\frac{\partial p}{\partial V}$ является признаком неустойчивости равновесия только при $t=\text{const}$. Если же температура непостоянна, то равновесие может быть устойчивым при любом знаке производной $\frac{\partial p}{\partial V}$. Рассмотрим линии насыщения и постоянного состава (см. § 2—7,3°). В каждой точке этих линий равновесие устойчиво, между тем на одних производная $\frac{\partial p}{\partial V}$ положительна, на других — отрицательна. Так, производная $\frac{\partial p}{\partial V}$ положительна на ветви жидкости и верхних участках тех линий постоянного состава, на которых степень сухости мала (см. фиг. 2-14).

6°. Интересно выяснить, почему знак производной $\frac{dp}{dv'}$ или $\frac{dv'}{dp}$ на ветви жидкости противоположен знаку производной $\frac{dp}{dv''}$ или $\frac{dv''}{dp}$ на ветви пара. Здесь вместо $\frac{\partial p}{\partial v'}$ и $\frac{\partial p}{\partial v''}$ написано: $\frac{dp}{dv'}$, $\frac{dp}{dv''}$, так как на линии насыщения v' и v'' — функции только p.

Отвечая на этот вопрос, вспомним, что для любой однородной системы постоянного состава по (1-12) удельный объем

$$v=f(p,t) \text{ и } dv=\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp+\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt. \qquad (2\text{-}7)$$

Здесь dp и dt — независимые бесконечно малые; они могут быть выбраны по нашему усмотрению. Выражение (2-7) справедливо и для удельных объемов v', v'' насыщенных жидкости и пара, однако при этом dp и dt уже не будут независимыми. Рассматривая t как функцию p, согласно правилам дифференцирования сложной функции имеем:

$$\frac{dv'}{dp}=\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_t+\left(\frac{\partial v'}{\partial t}\right)_p\frac{dt}{dp}. \qquad (2\text{-}8)$$

Таким же образом для удельного объема насыщенного пара находим:

$$\frac{dv''}{dp}=\left(\frac{\partial v''}{\partial p}\right)_t+\left(\frac{\partial v''}{\partial t}\right)_p\frac{dt}{dp}. \qquad (2\text{-}9)$$

В этих выражениях

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_t < 0 \text{ и } \left(\frac{\partial v''}{\partial p}\right)_t < 0$$

согласно (2-6);

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial t}\right)_p > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial v''}{\partial t}\right)_p > 0$$

на основании (1-1) и

$$\frac{dt}{dp} > 0.$$

Ввиду весьма малой сжимаемости жидкостей абсолютное значение производной $\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_t$ очень мало — меньше произведения $\left(\frac{\partial v'}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{dp}$; поэтому в (2-8) $\frac{dv'}{dp} > 0$.

Сжимаемость же пара (как и всякого газообразного тела) значительно больше сжимаемости жидкости, т. е. $\left|\left(\frac{\partial v''}{\partial p}\right)_t\right|$ значительно больше $\left|\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_t\right|$; поэтому в (2-9) $\frac{dv''}{dp} < 0$.

Умножим производные $\frac{dv'}{dp}$ и $\frac{dv''}{dp}$ на $\frac{dp}{dt}$; тогда

$$\frac{dv'}{dp}\frac{dp}{dt} = \frac{dv'}{dt}; \quad \frac{dv''}{dp}\frac{dp}{dt} = \frac{dv''}{dt}$$

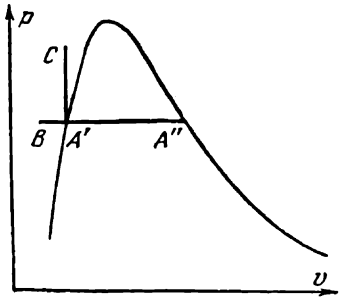
и так как производная $\frac{dp}{dt}$ всегда положительна, то знак $\frac{dv'}{dt}$ совпадает со знаком $\frac{dv'}{dp}$, а знак $\frac{dv''}{dt}$ — со знаком $\frac{dv''}{dp}$. Таким образом, $\frac{dv'}{dt} > 0; \frac{dv''}{dt} < 0$, что и подтверждается диаграммами $v - T$ (фиг. 2-3).

7°. В термодинамике важную роль играет частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$. При переходе из области жидкости в область насыщения производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ претерпевает скачок. Это можно доказать, пользуясь зависимостями (1-7′) и (2-8). Согласно первой

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

и поэтому (2-8) перепишется так:

$$\frac{dv'}{dp}=\left(\frac{\partial v'}{\partial t}\right)_p\left[\frac{dt}{dp}-\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v\right]. \qquad (2\text{-}10)$$



Фиг. 2-13.

В правой части (2-10) частная производная $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ берется вдоль изобары BA' (фиг. 2-13) в точке A' при приближении к последней слева. Частная производная $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{v'}$ берется вдоль изохоры CA' в точке A' при приближении к последней сверху.

Так как в области насыщения t зависит только от p, то производная $\frac{dt}{dp}$ одна и та же во всех точках изобары $A'A''$.

В подавляющем большинстве случаев производная $\frac{dv'}{dp}>0$ на протяжении всей ветви жидкости (за исключением участка, соответствующего очень малым давлениям и практически сливающегося с изохорой). Итак, приняв, что $\frac{dv'}{dp}>0$, имеем из (2-10):

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial t}\right)_p\left[\frac{dt}{dp}-\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{v'}\right]>0,$$

т. е.

$$\frac{dt}{dp}-\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{v'}\neq 0.$$

К тому же в подавляющем числе случаев $\left(\frac{\partial v'}{\partial t}\right)_p>0$. В этих случаях

$$\frac{dt}{dp}-\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{v'}>0,$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v'}>\frac{dp}{dt}.$$

Это и означает, что в точке A' при переходе из области жидкости в область насыщения производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v'}$ уменьшается скачком. Аналогичным же образом доказывается скачкообразное уменьшение этой производной при переходе из области насыщения в область газа.

2-7. СОСТАВ. ЛИНИИ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

1°. Свойства систем, образованных различными родами молекул, независимо от того, в чем состоит различие, иногда в значительной мере зависят от состава, т. е. от относительных количеств неодинаковых молекул. Такие системы могут быть однородными (например, смесь газов H_2, Br_2, HBr или NO_2 и N_2O_4) или неоднородными, как, например, система жидкость — пар.

Состав может быть одинаково определен в системах как однородных, так и неоднородных. Мы начнем с однородных смесей, представляющих значительный интерес для химии, а затем перейдем к системе жидкость — пар.

Количество каждой составной части обычно определяется ее весом или массой и числом граммолей.

От массы к весу переходят, пользуясь зависимостью $P=mg$, где P — вес; m — масса; g — ускорение свободного падения.

Рассмотрим однородную смесь:

Составные части	A_1	A_2	A_i	A_k
Весовые количества	P_1	P_2	P_i	P_k
Массы	m_1	m_2	m_i	m_k
Числа граммолей	n_1	n_2	n_i	n_k

Вес всей системы

$$P=\Sigma P_i=P_1+P_2+\ldots+P_k;$$

ее масса

$$m=\Sigma m_i=m_1+m_2+\ldots+m_k,$$

а общее число граммолей в системе

$$n=\Sigma n_i=n_1+n_2+\ldots+n_k.$$

Отношение

$$x_i=\frac{P_i}{P}=\frac{P_i}{\Sigma P_i} \qquad (2\text{-}11)$$

называется весовой долей составной части A_i и показывает, какое весовое количество A_i содержится в единице веса смеси.

Так как

$$P_i=m_ig_i;\ P=mg,$$

то

$$x_i=\frac{P_i}{P}=\frac{m_i}{m}. \qquad (2\text{-}11')$$

Таким образом, весовая доля может быть выражена и посредством отношения весов и посредством отношения масс.

Отношение

$$y_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{n_i}{n} \tag{2-12}$$

называется молярной долей составной части A_i и показывает, сколько граммолей A_i приходится на $\frac{1}{n}$ часть всей смеси.

Пример. Газовая смесь состоит из 88 *г* CO_2 и 28 *г* N_2. Отнеся индексы 1 и 2 соответственно к CO_2 и N_2, имеем:

$$P_1 = 88\ г;\quad P_2 = 28\ г;\quad P = P_1 + P_2 = 116\ г.$$

Молекулярные веса CO_2 и N_2 равны: $M_1 = 44$; $M_2 = 28$. Поэтому $n_1 = 2$; $n_2 = 1$ и $n = n_1 + n_2 = 3$.

Таким образом, весовые доли CO_2 и N_2

$$x_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{88}{116} = \frac{22}{29};\quad x_2 = \frac{28}{116} = \frac{7}{29};$$

молярные доли тех же газов

$$y_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{2}{3};\quad y_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{1}{3}.$$

Мы видим, что $x_1 \neq y_1$ и $x_2 \neq y_2$.

Сумма весовых частей всех составных частей смеси всегда равна единице

$$\Sigma x_i = 1. \tag{2-13}$$

Отсюда ясно, что для установления состава смеси, образованной k составными частями, достаточно задать весовые доли $(k-1)$ составных частей. Недостающая весовая доля всегда может быть определена из того, что $\Sigma x_i = 1$.

Свойства эти сохраняют силу и в том случае, если весовую долю заменить молярной долей.

Если состав смеси выразить в весовых и молярных долях, то весовая доля составной части A_i вообще не равна молярной доле той же составной части. В этом можно убедиться из приведенного выше примера смеси, состоящей из CO_2 и N_2.

Пусть δ_i — плотность A_i; γ_i — ее удельный вес. Наконец, пусть c_i и c — молярная концентрация составной части A_i и всей смеси.

$$\delta_i = \frac{m_i}{V};\quad \gamma_i = \frac{P_i}{V};\quad c_i = \frac{n_i}{V};$$

$$\delta = \frac{m}{V};\quad \gamma = \frac{P}{V};\quad c = \frac{n}{V};$$

где V — объем всей системы.

Очевидно,

$$\frac{\delta_i}{\delta}=\frac{\gamma_i}{\gamma}=\frac{P_i}{P}$$

и

$$\frac{c_i}{c}=\frac{n_i}{n}.$$

Таким образом, весовая доля

$$x_i=\frac{P_i}{P}=\frac{\delta_i}{\delta}=\frac{\gamma_i}{\gamma}$$

молярная доля

$$y_i=\frac{n_i}{n}=\frac{c_i}{c},$$

т. е. весовая доля может быть определена посредством плотностей и удельных весов совершенно так же, как и посредством весов составных частей, а молярная доля может быть определена посредством молярных концентраций так же, как и посредством чисел граммолей.

2°. Система жидкость—пар не является, конечно, однородной смесью, но и здесь можно определить весовые доли насыщенных пара и жидкости. Пусть массы жидкости, пара и всей системы будут:

$$m',\ m''\ \text{и}\ m;\quad m=m'+m''.$$

Тогда

$$x'=\frac{m_1}{m}\ \text{и}\ x''=\frac{m''}{m} \tag{2-14}$$

весовые доли насыщенной жидкости и насыщенного пара в системе жидкость—пар.

Весовая доля пара показывает количество пара в единице массы системы и называется в технике степенью сухости или паросодержанием. Весовая доля жидкости показывает количество жидкости в единице массы системы и называется степенью влажности или влагосодержанием.

Согласно (2-13)

$$x'+x''=1. \tag{2-15}$$

Пользуясь диаграммами v—T (фиг. 2-3) или p—v (фиг. 2-4), можно легко определить степень сухости или влажности, представляющую большой интерес для техники.

Вот как это делается.

Пусть величины без индекса относятся ко всей системе, а с индексами $'$ и $''$ к насыщенным жидкости и пару; так, например, V, V' и V'' — объемы всей системы, жидкости и пара.

Наконец, малые буквы обозначают удельные величины или величины, приходящиеся на единицу массы; например:

$$v'=\frac{V'}{m'};\quad v''=\frac{V''}{m''}$$

— удельные объемы жидкости и пара[1];

$$v=\frac{V}{m}$$

— объем такой части системы, масса которой равна единице, а состав совпадает с составом всей системы.

Очевидно,

$$V=V'+V''=m'v'+m''v'', \tag{2-16}$$

а так как

$$m=m'+m'';\quad m'=m-m'', \tag{2-16'}$$

то

$$V=mv'+m''(v''-v'). \tag{2-16''}$$

Разделив обе части последнего равенства на m, имея в виду, что $x''=\frac{m''}{m}$ и положив (как это несколько выше сделано) $\frac{V}{m}=v$, получим:

$$v=v'+x''(v''-v') \tag{2-17}$$

или

$$x''=\frac{v-v'}{v''-v'}. \tag{2-18}$$

Согласно (2-15) $x'+x''=1$; поэтому (2-17) дает:

$$x'=\frac{v''-v}{v''-v'}. \tag{2-19}$$

Пусть на диаграмме p—v (фиг. 2-14) $O'A'K$ — ветвь жидкости, а $EA''K$ — ветвь пара и пусть при давлении $p=OL$, $v=\frac{V}{m}=LA$; $v'=LA'$; $v''=LA''$ и поэтому $v-v'=A'A$; $v-v''=AA''$; $v''-v'=A'A''$.

Следовательно, (2-18) и (2-19) напишутся так:

$$x''=\frac{A'A}{A'A''};\quad x'=\frac{AA''}{A'A''}. \tag{2-20}$$

Таким образом, мы пришли к следующему простому правилу для определения степени сухости или влажности на диаграмме p—v. Через точку A, определяющую давление и объем единицы массы $\left(v=\frac{V}{m}\right)$, проводят изобару до пересечения

[1] В технике обычно под удельным объемом понимается объем единицы веса вещества, т. е. объем 1 *кг*.

с обеими ветвями линии насыщения в точках A' и A''. Отрезок $A'A''$ изобары делится точкой A на две части: $A'A$ и AA''.

Степени сухости и влажности равны:

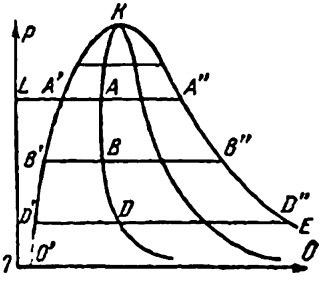
$$x''=\frac{A'A}{A'A''};\quad x'=\frac{AA''}{A'A''}.$$

Это правило называется „правилом рычага", так как по форме оно вполне сходно с последним.

3°. Геометрическое место точек, в которых степень сухости одна и та же ($x''=\text{const}$), называется линией постоянного состава.

Когда на диаграмме $p-v$ дана одна точка (A), через которую должна пройти линия постоянного состава, то весьма легко построить всю эту линию. Действительно, допустим, что точки B и D (фиг. 2-14), соответствующие различным давлениям, тоже лежат на линии постоянного состава. Тогда, проведя изобары $A'AA''$, $B'BB''$ $D'DD''$, имеем:

$$x''=\frac{A'A}{A'A''}=\frac{B'B}{B'B''}=\frac{D'D}{D'D''}.$$



Фиг. 2-14.

Кривая ABD будет линией постоянного состава, если точка B делит изобару $B'B''$ в таком же отношении, как точка A — изобару $A'A''$, точка D—изобару $D'D''$ и т. д.

Так, например, если провести (фиг. 2-14) ряд изобар и каждую из них разделить на три равные части, то кривая, соединяющая концы A, B, D... левой третьей части на всех изобарах, будет линией постоянного состава, на которой паросодержание $x''=\frac{1}{3}$, а степень влажности $x'=\frac{2}{3}$.

Из определения понятия „линия постоянного состава" следует, что ветвь жидкости $O'D'B'A'K$ (фиг. 2-14) и ветвь пара $ED''B''A''K$ тоже являются линиями постоянного состава: на ветви жидкости $x'=1$; $x''=0$; на ветви пара $x'=0$; $x''=1$.

Некоторые свойства линий постоянного состава.

а) Все линии постоянного состава исходят из критической точки K.

Действительно, ветви жидкости и пара являются крайними линиями постоянного состава, между которыми расположены все остальные линии постоянного состава.

Поэтому на любой изобаре точка ее пересечения с линией постоянного состава находится между точками пересечения этой изобары с ветвями жидкости и пара; например (фиг. 2-14), линия DBA пересекает изобару $B'BB''$ в точке B, расположен-

ной между B' и B''. Между тем при повышении давления и постепенном приближении к критическому давлению отрезок изобары ($D'D''$ $B'B''$, $A'A''$ и т. д.) между ветвями жидкости и пара уменьшается и обращается в точку в критической точке K. Следовательно, и точка D, находящаяся между точками D' и D'', сольется с ними, когда D' и D'' совпадут с точкой K.

б) За исключением ветви жидкости, все другие линии постоянного состава при понижении давления стремятся в бесконечность, т. е. на всех линиях постоянного состава (фиг. 2-14) при

$$p \to 0 \quad v \to \infty.$$

В самом деле, рассмотрим выражение (2-17):

$$v = v' + x''(v'' - v').$$

Будем приближать давление к нулю; при этом v' стремится к малой конечной величине, а разность $(v'' - v')$ — к бесконечности. Ввиду этого при всяком конечном значении v степень сухости x' будет стремиться к нулю, когда p приближается к нулю. При $p = 0$ степень сухости не будет бесконечно малой только для бесконечно больших значений объема.

Из только что сказанного следует также заключить, что при очень малых значениях давления во всех точках области насыщения, расположенных близко к ветви жидкости, степень сухости очень мала.

Чтобы составить себе представление о форме верхней части линий постоянного состава, найдем частную производную $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{x''}$ (т. е. производную v по p вдоль линии постоянного состава).

Пользуясь тем, что $v = x'v' + x''v''$, а v' и v'' в области насыщения функции только p, имеем;

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{x''} = x'\frac{dv'}{dp} + x''\frac{dv''}{dp}. \tag{2-21}$$

В критической точке обе кривые имеют общую касательную (см. § 2-3, 3°), параллельную оси объемов; следовательно,

$$\frac{dv'}{dp} = +\infty; \quad \frac{dv''}{dp} = -\infty. \tag{2-22}$$

Примем, что порядок этих двух бесконечностей одинаков, т. е. положим, что в критической точке

$$\frac{dv''}{dp} : \frac{dv'}{dp} = -\lambda,$$

где λ — положительное конечное число. Помня, что $x'+x''=1$, получим:

$$\left(\frac{\partial v}{p}\right)_{x''}=[x'(1+\lambda)-\lambda]\frac{dv'}{dp}=[1-x''(1+\lambda)]\frac{dv'}{dp}. \qquad (2\text{-}23)$$

Из (2-22) и (2-23) вытекает, что в критической точке $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{x''}=+\infty$ для значений влагосодержания

$$x'>\frac{\lambda}{1+\lambda}\left(\text{т. е. } 1\geqslant x'>\frac{\lambda}{1+\lambda}\right);$$

$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{x'}=-\infty$ для значений паросодержания

$$x''>\frac{1}{1+\lambda}\ (\text{т. е. } 1\geqslant x''>\frac{1}{1+\lambda});$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{x''}=0 \text{ при } x'=\frac{\lambda}{1+\lambda},\ x''=\frac{1}{1+\lambda}.$$

В (2-22) бесконечно большое значение производных означает, что в критической точке ветви жидкости и пара имеют общую касательную, параллельную оси объемов; различные же знаки этих производных показывают, что ветвь жидкости подходит к критической точке слева, а пара — справа.

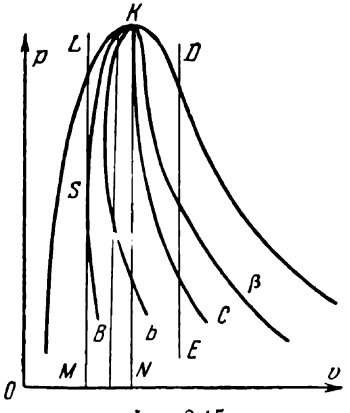
Совершенно такой же смысл имеют бесконечно большое значение и знак производной $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{x''}$ в критической точке K. Таким образом, все линии постоянного состава, на которых влагосодержание больше $\frac{\lambda}{1+\lambda}$, подходят к K слева и имеют касательную, параллельную оси объемов; все линии постоянного состава, на которых паросодержание больше $\frac{1}{1+\lambda}$, подходят к точке K справа и имеют касательную, параллельную оси объемов. Линия же постоянного состава, на которой $x'=\frac{\lambda}{1+\lambda}$ и $x''=\frac{1}{1+\lambda}$, подходит к критической точке параллельно оси давлений.

На фиг. 2-15 KC изображает эту линию постоянного состава. Связав сказанное несколько выше с п. „б", приходим к следующему заключению.

Все линии постоянного состава, например KSB, Kb, расположенные между ветвью жидкости и линией KC, выходя из критической точки, по мере уменьшения давления сначала приближаются к оси Op, а затем при дальнейшем уменьшении давления удаляются от нее. На каждой из этих линий постоянного состава имеется одна точка, в которой касательной является изохора; вообще же каждая изохора, расположенная левее NK, пересекает эти линии в двух точках.

Линии постоянного состава, расположенные между KC и ветвью пара (например, $K\beta$), выходя из критической точки, по мере уменьшения давления все больше удаляются от оси Op. Изохоры, расположенные правее NK, пересекают каждую из этих линий постоянного состава по разу.

Полезно помнить, что на всякой изохоре, пересекающей ветвь жидкости, при повышении давления от $p=0$ паросодержание сначала возрастает, начиная с нуля, а затем уменьшается и снова доходит до нуля на ветви жидкости.



Фиг. 2-15.

На всякой изохоре, пересекающей ветвь пара (например ED, фиг. 2-15), при постепенном повышении давления паросодержание постепенно возрастает и достигае. единицы в точке пересечения с ветвью пара.

4°. Из (2-16) легко получаются выражения частных производных: $\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{m''}$.

Частная производная $\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t$ показывает, насколько увеличивается объем системы жидкость—пар при изотермическом увеличении массы насыщенного пара на единицу (т. е. при изотермическом переходе единицы массы насыщенной жидкости в пар). Для нахождения этой производной обратимся к (2-16). Так как $m'+m''=m=\text{const}$, то

$$\frac{dm'}{dm''}=-1. \tag{2-24}$$

С другой стороны, v' и v'' — функции только t, и поэтому

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t=v'\frac{dm'}{dm''}+v'',$$

или по (2-24)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t=v''-v', \quad d_tV=(v''-v')d_tm'' \tag{2-25}$$

Из (2-25) следует, что производная $\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t$ зависит только от температуры и совершенно не зависит от масс m', m'' жидкости и пара или состава системы жидкость—пар.

Аналогичным образом получим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m'}\right)_t=v'-v'', \text{ т. е. } \left(\frac{\partial V}{\partial m'}\right)_t=-\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t.$$

Частная производная $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{m''}$ показывает, насколько изменится объем системы жидкость—пар, если при постоянных m' и m'' увеличить температуру на единицу.

По (2-16)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{m''} = m' \frac{dv'}{dt} + m'' \frac{dv''}{dt}. \qquad (2\text{-}26)$$

Эта производная зависит не только t, но и от масс m' и m''.

2-8. ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Легко показать, что, как и в простых однородных системах, число параметров системы жидкость—пар равно трем.

Можно поступить следующим образом. Жидкость, рассматриваемая отдельно от пара, представляет собой однородную систему постоянного состава; поэтому в качестве параметров жидкости (мысленно отделенной от пара) можно принять температуру, давление и массу: t', p', m' (индекс $'$ относится к жидкости, индекс $''$ — к пару).

Таким же образом, мысленно отделив пар от жидкости, можно за его параметры принять температуру, давление и массу: t'', p'' и m''.

Но при равновесном сосуществовании пара и жидкости их температуры одинаковы; давления их тоже одинаковы. Следовательно,

$$t' = t'' \equiv t; \quad p' = p'' \equiv p.$$

Вместо шести переменных остаются четыре: t, p, m' и m''.

Кроме того, согласно (2-2) $p = \varphi(t)$ и так как параметры — независимые величины, то за них можно принять одну из троек:

$$t,\ m',\ m''; \quad p,\ m',\ m''.$$

Имея в виду, что масса $m = m' + m''$ всей системы постоянна, можно в качестве параметров принять:

$$t',\ m'',\ m; \quad p,\ m'',\ m.$$

Выбор в качестве одного из параметров массы m, которая постоянна, является весьма удобным.

Когда значения трех параметров известны, можно определить все другие признаки. В самом деле, допустим даны t, m'' и m.

По таблицам, представляющим $p = \varphi(t)$, или по графику этой функции на диаграмме $p — T$ непосредственно определяем p. По таблицам же или графикам функций $v' = \psi_1(T)$ и $v' = \omega_1(t)$ определяем значения удельных объемов v' и v'' насыщенных

жидкости и пара. Затем находим объемы V' и V'' жидкости и пара:

$$V'=m'v'=(m-m'')v'; \quad V''=m''v''.$$

Конечно, в качестве параметров может быть принята тройка любых независимых величин, например t, V и m (где V — объем всей системы).

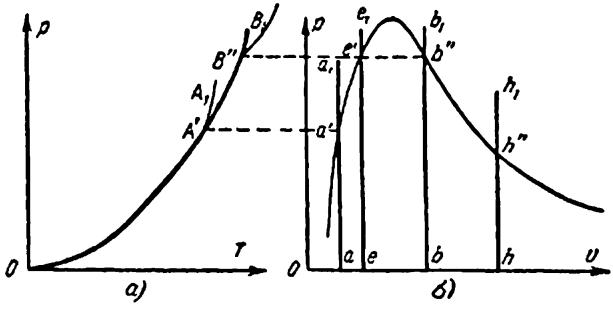
Действительно, по заданной температуре находим: p, v' и v'', а два уравнения $V=m'v'+m''v''$ и $m=m'+m''$ дают возможность установить m', m'', V' и V''.

ЗАДАЧИ

2-1. По табличным данным установить объем системы вода—пар (т. е. насыщенная вода — насыщенный пар) при $t=180°$ С и степени сухости $x''=0{,}4$.

2-2. По табличным данным найти приближенное значение производной $\frac{dp}{dt}$ при $t=200°$ С в системе вода—пар.

2-3. Масса m системы жидкость—пар дана. Построить в координатной системе $V-m''$ линии постоянного состава, изотермы и линию насыщения (V — объем системы жидкость—пар, а m'' – масса пара). Сравнить с диаграммой $p-V$ и выяснить причину пересечения некоторых изотерм.



Фиг. 2-16.

2-4. В систему жидкость—пар, объем и температура t которой постоянны, а массы жидкости и пара m' и m'', вносится масса Δm такой же системы при температуре t. Выяснить, как изменятся массы m' и m''.

2-5. Верхняя часть линии насыщения, расположенная по обе стороны критической точки, называется куполом. Иногда полагают, что при давлениях, очень близких к критическому, небольшой участок купола (на диаграмме $p-V$) симметричен относительно изохоры, проходящей через критическую точку.

Показать, что если это предположение справедливо, то на линии постоянного состава $KACE$ (фиг. 2-15), касающейся изохоры в критической точке, степень сухости равна $^1/_2$.

2-6. В координатной системе pV—p представить линию насыщения. Сравнить с линией насыщения на диаграмме $p-V$ и выяснить, соответствуют ли на диаграмме pV—p равным отрезкам изобары в области насыщения одинаковые приращения степени сухости?

2-7. Пусть $OA'B''$ — график функции $p=\varphi(t)$ системы жидкость—пар в координатной системе $p-T$ (фиг. 2-16,*а*). Показать, что в этой координатной системе изохоры $a_1a'a$ и $b_1b''b$ (фиг. 2-16,*б*) изобразятся линиями $A_1A'O$ и $B_1B''O$, имеющими общий участок OA'. Представить в координатной системе p—T изохоры $e_1c'e$ и $h_1h''h$ (фиг. 2-16,*б*).

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

РАБОТА

3-1. РАБОТА СИЛЫ. ТЕОРЕМА ЖИВЫХ СИЛ

1°. Пусть F — сила, ds — элементарный участок пути ее точки приложения. Тогда элементарная работа этой силы

$$DW = (Fds)\cos(F, ds). \tag{3-1}$$

Здесь (Fds) — абсолютное значение произведения FDs; поэтому знак DW совпадает со знаком $\cos(F, ds)$.

При наличии n сил: $F_1, F_2, \ldots, F_i, \ldots, F_n$ полная элементарная работа

$$DW = \sum_1^n DW_i,$$

где DW_i — элементарная работа силы F_i.

Если K — кинетическая энергия материальной точки или системы материальных точек, то по теореме живых сил

$$dK = DW \tag{3-2}$$

где DW — работа всех сил, приложенных к материальной точке или к точкам, образующим систему.

2°. Для последующего важно подразделение всех сил на активные и пассивные (последние часто называются силами сопротивления). Пассивными называются такие силы, которые возникают только при наличии других сил или движения. Пассивные силы заменяют собой влияние твердой поверхности и среды, слоев жидкости или газа, соприкасающихся с рассматриваемым телом.

Силы же, могущие существовать и в отсутствие каких-либо других сил или движения, называются активными (например: вес; силы, возникающие между наэлектризованными телами, и т. п.). Как уже сказано, работа активных сил в зависимости от направления движения может быть положительной, отрицательной или равной нулю.

Что касается сил сопротивления, то нормальная реакция твердого тела не совершает работы и поэтому не будет рассмотрена. Остальные же силы сопротивления — силы трения, сопротивление среды и внутреннее трение — при наличии движения антипараллельны скорости в каждой точке. Обозначим через R какую-нибудь из сил сопротивления. Покажем, что работа силы K всегда отрицательна. Действительно, по (3-1)

$$DW = -|Rds| < 0. \tag{3-1'}$$

Таким образом, работа всякой силы сопротивления всегда отрицательна. Можно утверждать, что если при движении совершают работу только силы сопротивления, то кинетическая энергия уменьшается.

Отсюда — так как кинетическая энергия не может быть отрицательной — теорема:

[3-А] В случаях, когда существуют только силы сопротивления, система не может выйти из состояния покоя.

Иначе говоря, силы сопротивления не могут вызвать движения; они или препятствуют его возникновению или замедляют движение, которое уже имеет место.

Активные силы могут совершать и положительную и отрицательную работу.

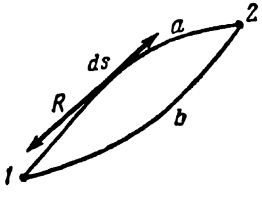
[3-Б] Если при наличии как активных сил, так и сил сопротивления возникло движение, то работа активных сил всегда положительна и больше, чем абсолютная величина работы сил сопротивления.

В самом деле, пусть DW_a и DW_r будут соответственно работы активных сил и сил сопротивления. Тогда элементарная работа всех сил

$$DW = DW_a + dW_r = DW_a - |DW_r|. \tag{3-3}$$

3-2. ПОТЕНЦИАЛ. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ

1°. Пусть тело, к которому приложена сила, может перейти из положения *1* в положение *2* двумя путями: *1a2* и *1b2* (фиг. 3-1).



Фиг. 3-1.

Соответствующие этим путям работы силы F обозначим через W_{1a2} и W_{1b2}.

В общем случае работа силы зависит не только от начального и конечного положений точки ее приложения, но и от вида пути и $W_{1a2} \neq W_{1b2}$.

В качестве примера рассмотрим работу силы трения.

Пусть кирпич, вес которого F, совершает поступательное движение по горизонтальной плоскости (фиг. 3-1′). Элементарная работа сила трения по (3-1′)

$$DW = -|kFds| = -kF|ds|, \tag{3-4}$$

где k — коэффициент трения. Работа на всем пути *1a2*

$$W_{1a2} = -\int_{1a2} |kFds| = -kFs_{1a2}, \tag{3-4′}$$

где s_{1a2} — длина дуги *1a2* траектории. Из (3-4′) вытекает, что работа силы трения, действительно, зависит не только от

начального и конечного положений точки, но и от пути (а именно от длины его).

Тем не менее в некоторых случаях работа силы вполне определяется начальным и конечным положениями точки (и вовсе не зависит от пути), т. е. $W_{1a2} = W_{1b2}$ для любых линий *1a2*, *1b2*..., проходящих через точки *1* и *2*.

В таких случаях говорят, что сила имеет потенциал, а потенциалом P называют такую функцию точки

$$P = f(x, y, z), \tag{3-5}$$

которая удовлетворяет условию

$$dP = -DW$$

или

$$W_{1a2} = -(P_2 - P_1) = P_1 - P_2,$$

причем

$$P_1 = f(x_1, y_1, z_1);\ P_2 = f(x_2, y_2, z_2).$$

Из того что $P = f(x, y, z)$ и $DW = -dP$, следует:

$$DW = -\left(\frac{\partial P}{\partial x}dx + \frac{\partial P}{\partial y}dy + \frac{\partial P}{\partial z}dz\right).$$

Сравнив это выражение с выражением работы силы F, проекции которой на оси координат X, Y, Z

$$DW = Xdx + Ydy + Zdz,$$

находим, что проекции силы, имеющей потенциал, на оси координат соответственно равны:

$$-\frac{\partial P}{\partial x};\ -\frac{\partial P}{\partial y};\ -\frac{\partial P}{\partial z}.$$

Легко показать, что любая сила, постоянная по величине и направлению (например, сила тяжести), и любая центральная сила имеют потенциал.

2°. Силы, вызванные взаимодействием частиц, составляющих систему, называются внутренними. Пусть система перешла из некоторого состояния в соседнее, бесконечно близкое. Обозначим через

$$DW_i \text{ и } DW_e$$

элементарные работы, соответственно совершенные всеми внутренними и всеми внешними силами. Полная работа всех (внутренних и внешних) сил

$$DW = DW_i + DW_e \tag{3-6}$$

(i и e — начальные буквы латинских слов interior — внутренний и exterior — внешний).

Иногда оказывается, что работа внутренних сил вовсе не зависит от процесса, переводящего систему из одного состояния в другое, и вполне определяется начальным и конечным состояниями. Системы, в которых это имеет место, называются консервативными.

Примером консервативной системы может служить идеально упругое тело, подчиняющееся закону Гука. При деформировании такого тела работа его упругого сопротивления, как известно, зависит только от начального и конечного состояний, т. е. от деформации, а не от того, каким способом она осуществлена.

Другим примером консервативной системы является система, состоящая из изолированных наэлектризованных проводников.

Нужно иметь в виду, что далеко не все системы консервативны. Так, например, твердое тело, подверженное при деформации упругому гистерезису, не является консервативной системой.

Мы можем обозначать работу, совершенную всеми внутренними силами при переходе из состояния *1* в состояние *2*, через W_{i12}, когда эта работа вполне определяется начальным и конечным состояниями и поэтому она одна и та же во всех процессах *1a2*, *1b2*, *1c2*, начинающихся в состоянии *1* и кончающихся в состоянии *2*.

Тогда в консервативной системе

$$W_{ila2}=W_{ilb2}=W_{ilc2}=\ldots=W_{i12}.$$

Обозначим через P_i функцию, удовлетворяющую условию,

$$dW_i=-dP_i; \tag{3-7}$$

$$W_{i12}=-(P_{i2}-P_{i1})=P_{i1}-P_{i2},$$

где *12*—любой процесс, переводящий системы из состояния *1* в состояние *2*.

P_i является функцией координат материальных точек системы:

$$P_i=f(x_1,\ y_1,\ z_1;\ x_2,\ y_2,\ z_2;\ x_3\ldots)$$

и проекции внутренних сил, приложенных к точкам системы, соответственно равны:

$$-\frac{\partial P_i}{\partial x_1};\quad -\frac{\partial P_i}{\partial y_1};\quad -\frac{\partial P_i}{\partial z_1};\quad -\frac{\partial P_i}{\partial x_2}\ \text{и т. д.}$$

P_i называется потенциальной энергией.

3°. Согласно соотношениям (3-2), (3-6) и (3-7) в консервативных системах

$$dK=DW=DW_i+DW_e=-dP_i+DW_e,$$

или

$$dK+dP_i=DW_e. \tag{3-8}$$

Сумму кинетической и потенциальной энергий называют полной механической энергией E системы:

$$\left.\begin{aligned} E&=K+P_i;\\ dE&=dK+dP_i. \end{aligned}\right\} \tag{3-9}$$

Поэтому (3-8) может быть написано так:

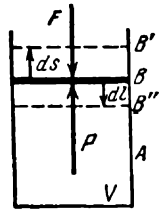
$$dE=DW_e. \tag{3-8'}$$

Это формулируется следующим образом: в консервативных системах приращение полной механической энергии равно внешней работе.

В тех случаях, когда внешних сил нет или когда работа внешних сил равна нулю из (3-8') следует, что $dE=0$, т. е. процессы, в которых внешняя работа равна нулю, не изменяют полной механической энергии; при этом кинетическая энергия может переходить в потенциальную и наоборот.

3-3. РАБОТА ДАВЛЕНИЯ

1°. Пусть система (например, какой-либо газ) заключена в цилиндр A (фиг. 3-2) и занимает объем V между дном и поршнем B. На поршень, площадь которого σ, действуют равномерное давление p со стороны системы и равномерное давление f со стороны окружающей среды; f назовем внешним давлением.



Фиг. 3-2.

Равнодействующая нормальных сил, образующих давление p, будет:

$$P=p\sigma. \tag{3-10}$$

Таким же образом равнодействующая внешнего давления

$$F=f\sigma. \tag{3-11}$$

Очевидно, если между поршнем и стенками цилиндра трения нет, то при неодинаковых P и F поршень придет в движение: начнет опускаться, если $F>P$, и будет подниматься, если $P>F$; в последующем нам нужно вычислить в отдельности

работы сил P и F при каком-нибудь перемещении поршня независимо от причины, вызвавшей это перемещение.)

Предположим, поршень переместился параллельно самому себе на ds и занял положение B'. По (3-1) работа силы P будет:

$$DW_i = |Pds| \cos(P,\ ds).$$

Так как ds параллельно P ($ds \uparrow\uparrow P$); тогда

$$\cos(P,\ ds) = +1.$$

Следовательно,

$$DW_i = |Pds|,$$

или по (3-10)

$$DW_i = |p||\sigma||ds|.$$

В термодинамике давление системы считается положительным, когда оно направлено наружу, как на фиг. 3-5. Поэтому у нас $|p| = p$.

Площадь σ всегда считается положительной, т. е. $|\sigma| = \sigma$. Условимся считать перемещение ds положительным, если $ds \uparrow\uparrow P$. Тогда для случая, изображенного на фиг. 3-5, $ds > 0$; $|ds| = ds$, и мы имеем: $DW_i = p\sigma ds$.

Но произведение σds равно объему, описанному поршнем при переходе из положения B в B', и представляет собой приращения dV объема V системы:

$$\sigma ds = dV.$$

Окончательно приходим к следующему выражению:

$$dW_i = pdV. \tag{3-12}$$

Если бы поршень из положения B пришел в положение B'', то перемещение dl оказалось бы антипараллельным P:

$$dl \uparrow\downarrow P;\ (P,\ dl) = \pi;\ \cos(P,\ dl) = -1;$$

поэтому

$$DW_i = |Pdl| \cos(P,\ dl) = -|Pdl| = -|p||\sigma||dl|.$$

Согласно предыдущему

$$|p| = p;\ |\sigma| = \sigma,\ \text{а}\ dl \uparrow\downarrow P;$$

следовательно,

$$dl < 0;\ |dl| = -dl.$$

Таким образом,

$$DW_i = p\sigma dl < 0,$$

где произведение σdl равно объему, описанному поршнем при переходе из положения B в положение B'', и представляет собой отрицательное приращение dV объема системы, вызванное этим перемещением поршня.

Окончательно, как и прежде в (3-12),

$$DW_i = pdV. \tag{3-12'}$$

(3-12) и (3-12') вполне одинаковы по виду, но в (3-12) $dV>0$ и $DW_i>0$, а в (3-12') $dV<0$ и $DW_i<0$.

Таким образом,

[3-В] Элементарная работа равномерного нормального положительного давления системы равна произведению pdV. Эта работа положительна при увеличении объема системы ($dV>0$) и отрицательна при уменьшении объема ($dV<0$).

2°. Чтобы получить выражение элементарной работы внешнего давления, нужно иметь в виду, что (фиг. 3-5)

$$ds \downarrow\uparrow F, \text{ т. е. } (F, ds)=\pi;\ \cos(F, ds)=-1;$$
$$dl \uparrow\uparrow F, \text{ т. е. } (F, dl)=0;\ \cos(F, dl)=+1.$$

Считая внешнее давление положительным, когда оно направлено внутрь системы, как на фиг. 3-5, и обозначив элементарную внешнюю работу через DW_e, находим:

при перемещении поршня на ds

$$DW_e=|F, ds|\cos(F, ds)=-|Fds|=-|f\sigma ds|=-|fdV|,$$

где, как и в п. 3° dV — положительное приращение объема системы. Так как в нашем случае $f>0$ и $|f|=f$, имеем:

$$DW_e=-fdV; \tag{3-13}$$

при перемещении поршня на dl

$$DW_e=|F, dl|\cos(F, dl)=+|Fdl|=+|fdV|;$$

здесь $dV<0$; поэтому $|dV|=-dV$, и $DW_e=-fdV$. (3-13')

Таким образом,

[3-Г] Элементарная работа равномерного нормального положительного внешнего давления

$$DW_e=-fdV. \tag{3-14}$$

Эта работа положительна при уменьшении объема системы ($dV<0$) и отрицательна при увеличении ее объема ($dV>0$).

Ни давление системы, ни внешнее давление не совершает работы, если объем системы постоянен ($dV=0$).

5°. Чтобы вычислить работу давления при конечном изменении объема от V_1 до V_2, нужно проинтегрировать выражения (3-12) и (3-14). Обозначим работу давления системы при переходе от состояния *1* к состоянию *2* через W_{i12}; при том же переходе работу внешнего давления обозначим через W_{e12}.

Тогда по (3-12)

$$W_{i12}=\int_{v_1}^{v_2} DW_i = \int_{v_1}^{v_2} pdV \qquad (3\text{-}15)$$

и по (3-14)

$$W_{e12}=\int_{v_1}^{v_2} DW_e = -\int_{v_1}^{v_2} fdV. \qquad (3\text{-}16)$$

Чтобы выполнить эти интегрирования, нужно знать зависимость между давлением и объемом:

$$p=\varphi(V);\ V=\psi(p).$$

Таким образом, работа давления зависит от того, какой линией изображается процесс в координатной системе $p-V$. Это обстоятельство приводит к очень важным следствиям (см. § 3-5).

3-4. ПРИМЕРЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ РАБОТЫ ДАВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ

1°. Выводя выражение $DW_i=pdV$ (3-12), мы предполагали систему заключенной в цилиндр с подвижным поршнем. В общем случае следует представить себе, что система заключена в оболочку произвольной формы, каждая точка которой перемещается при изменении объема.

При этом выражение (3-12) для работы применимо только в том случае, когда во всех точках оболочки давление p одно и то же. Кроме того, для вычисления работы давления системы при конечном изменении объема нам нужно установить (как это показано на различных примерах в настоящем параграфе) связь между давлением p и объемом, пользуясь уравнениями состояния. Эти уравнения справедливы только в предположении, что система однородна, т. е. p и t одинаковы во всех точках системы.

Последнее условие бывает выполнено только в случаях, когда объем изменяется настолько медленно (в пределе бесконечно медленно), что давление, изменяясь, оказывается в каждый момент времени одинаковым во всей системе. Об

указанных здесь обстоятельствах нужно помнить при вычислении работы давления системы.

2°. Пусть объем изменяется от V_1 до V_2 при постоянном давлении системы. В этом случае (3-15) является постоянным, и поэтому

$$W_{i12} = p\int_{v_1}^{v_2} dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V, \qquad (3\text{-}17)$$

где ΔV — конечное приращение объема системы.

Формула (3-17) имеет разнообразные применения.

а) Предположим, например, что в системе жидкость—пар произошло изобарно-изотермическое превращение количества Δm жидкости в пар.

Тогда по (2-25)

$$\Delta V = (v'' - v')\,\Delta m,$$

где v'' и v' — удельные объемы насыщенных пара и жидкости.

Таким образом, в этом случае

$$W_{i12} = p(v'' - v')\,\Delta m. \qquad (3\text{-}18)$$

б) В цилиндр вводится жидкость, постоянное давление которой равно p. Работа давления этой жидкости выразится формулой (3-17), где ΔV — приращение объема цилиндра, вызванное введением жидкости и равное объему введенной жидкости.

в) Идеальный газ изобарно расширяется от объема V_1 до объема V_2. В этом случае формула (3-17) может быть преобразована.

Так как при изобарном расширении идеального газа число n граммолей постоянно, то в уравнении $pV = nRT$

$$p = \text{const}; \quad n = \text{const}$$

и

$$pV_1 = nRT_1; \quad pV_2 = nRT_2,$$

где T_1 и T_2 — абсолютные температуры газа в состояниях *1* и *2*. Теперь (3-17) напишется так:

$$W_{i12} = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = nR\Delta t, \qquad (3\text{-}19)$$

где $\Delta t = T_2 - T_1 = t_2 - t_1$ — приращение температуры, вызванное изобарным изменением объема при $n = \text{const}$.

3°. Если температура газа постоянна и при изобарном изменении объема изменяется число граммолей, то, полагая,

что уравнение $pV = nRT$ справедливо как для первоначальной смеси, так и для конечного продукта, имеем:

$$pV_1 = n_1RT; \quad pV_2 = n_2RT.$$

Согласно (3-17) получим:

$$W_{i12} = RT(n_2 - n_1) = RT\Delta n, \tag{3-20}$$

где Δn — приращение числа граммолей при изобарно-изотермическом изменении объема газа.

Пусть, например, газ представляет смесь CO_2, CO и O_2. Если в этой смеси происходит изобарно-изотермическое разложение CO_2 по уравнению

$$1CO_2 = 1CO + \frac{1}{2}O_2,$$

то при разложении граммоля CO_2 общее число n граммолей смеси увеличивается на 0,5.

При разложении x граммолей CO_2 приращение Δn общего числа граммолей смеси будет:

$$\Delta n = \frac{x}{2}$$

и по (3-20) работа давления системы

$$W_{i12} = \frac{RTx}{2}.$$

Аналогичным образом может быть определена работа давления системы, когда в смеси газов N_2, H_2, NH_3 изобарно-изотермическим образом изменяется количество NH_3, т. е. происходит образование NH_3 из N_2 и H_2 или разложение NH_3 на N_2 и H_2 по уравнению

$$2NH_3 = 1N_2 + 3H_2.$$

4°. Работа давления идеального газа при изотермическом изменении его объема от V_1 до V_2.

Так как число граммолей газа не изменяется, то в выражении $p = \frac{nRT}{V}$ числитель постоянен:

$$\int_{v_1}^{v_2} pdV = nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Таким образом,

$$W_{i12} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{3-21}$$

Уравнение (3-21) часто выражают несколько иначе.
По закону Бойля-Мариотта

$$p_1V_1 = p_2V_2,$$

или

$$V_2 : V_1 = p_1 : p_2.$$

Кроме того, $nRT = p_1V_1 = p_2V_2$.
Поэтому вместо (3-21) можно написать:

$$W_{i12} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}; \tag{3-22}$$

$$W_{i12} = p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{3-23}$$

Наконец, можно вместо объема V всего газа ввести объем v граммоля. Так как

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{v_2}{v_1},$$

то

$$W_{i12} = nRT \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{3-24}$$

5°. Иногда изменения объема газообразного тела (идеальный газ, насыщенный пар) подчиняются условию

$$pV^{\lambda} = B = \text{const}, \tag{3-25}$$

где показатель степени λ постоянен, или

$$p = BV^{-\lambda}. \tag{3-25'}$$

Тогда $pdV = BV^{-\lambda}dV = d\left(\frac{BV^{1-\lambda}}{1-\lambda}\right)$.

Поэтому согласно (3-15)

$$W_{i12} = \frac{BV^{1-\lambda}}{1-\lambda}\Bigg|_{v_1}^{v_2}. \tag{3-26}$$

На основании (3-25) $BV^{1-\lambda} = pV$.
Следовательно,

$$W_{i12} = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-\lambda}. \tag{3-26'}$$

Обыкновенно в случаях, представляющих практический интерес, $\lambda > 1$ и $1 - \lambda < 0$; чтобы избежать отрицательного знаменателя, пишут так:

$$W_{i12} = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{\lambda - 1}. \tag{3-26''}$$

Если система — идеальный газ, то

$$p_1V_1 = nRT_1; \quad p_2V_2 = nRT_2.$$

Поэтому (3-26) можно выразить посредством изменения температуры:

$$W_{i12} = \frac{nR}{\lambda - 1}(T_1 - T_2) = -\frac{nR\Delta t}{\lambda - 1}, \tag{3-27}$$

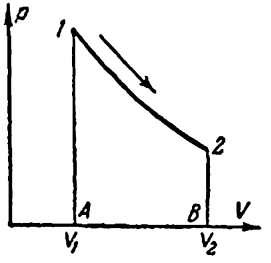
где

$$\Delta t = T_2 - T_1.$$

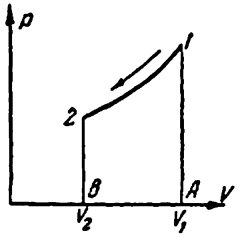
3-5. ЗАВИСИМОСТЬ РАБОТЫ ДАВЛЕНИЯ ОТ ПРОЦЕССА

1°. Пусть линия *12* (фиг. 3-3) дает зависимость между давлением и объемом в процессе изменения объема.

Как известно, $\int_{v_1}^{v_2} p dV$ представляет площадь *A12BA*, ограниченную крайними ординатами *A1*, *B2*, линией *12* процесса и отрезком *AB* оси абсцисс, отсекаемым крайними ординатами.



Фиг. 3-3.



Фиг. 3-4.

Таким образом, когда линия *12* процесса дана, площадь *A12BA* определяет работу давления системы. Нужно помнить, что работа давления системы положительна при возрастании объема и отрицательна при уменьшении его. Следовательно, если линия *12* процесса направлена слева направо, работа W_{i12} положительна.

Если же $V_2 < V_1$ и линия *12* (фиг. 3-4) направлена справа налево, W_{i12} отрицательна.

На диаграмме $f - V$ (фиг. 3-5 и 3-6) площадь *A12BA*, ограниченная линией *12* процесса, крайними ординатами и отрезком оси абсцисс между этими ординатами, изображает работу W_{e12} внешнего давления. Но $W_{e12} > 0$ при уменьшении объема и $W_{e12} < 0$, когда объем увеличивается.

Следовательно, когда линия процесса *12* направлена справа налево, работа внешнего давления положительна (фиг. 3-5);

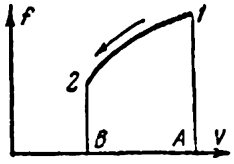
если же линия процесса направлена слева направо (фиг. 3-6), эта работа отрицательна.

2°. В § 3-1 мы видели, что работа силы в общем случае зависит не только от начального и конечного положений точки, но и от пути.

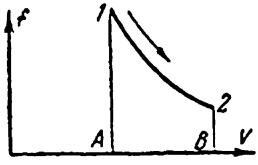
Это же имеет место и для работы давления: W_{i12} и W_{a12} зависят не только от начального и конечного состояний, но и от процесса, изменяющего объем системы.

Приведем несколько примеров.

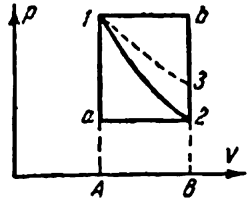
Пусть в состояниях *1* и *2* температуры одинаковы ($t_1 = t_2 \equiv t$), а объемы равны V_1 и V_2.



Фиг. 3-5.



Фиг. 3-6.



Фиг. 3-7.

При таких условиях мы можем перевести системы из состояния *1* в состояние *2* по изотерме *12* или по линиям *1a2*, и *1b2* (фиг. 3-7).

В первом случае работа давления системы W_{i12} = площ. *A12BA*, а во втором и в третьем случаях W_{i1a2} = площ. *Aa2BA*; W_{i1b2} = площ. *A1bBA* и, таким образом, $W_{i1b2} > W_{i12} > W_{i1a2}$.

Мы могли бы также перевести систему из состояния *1* в состояние *2* по линии *132*, причем *32* — изохора (фиг. 3-7). Процессу *132* соответствует работа давления системы

$$W_{i132} = \text{площ. } A13BA.$$

Интересно отметить, что при любом выборе состояний *1* и *2* можно представить такой переход из состояния *1* в состояние *2*, при котором работа давления системы равна нулю. В самом деле, переведем систему из состояния *1* в состояние *2* посредством трех следующих процессов: изохоры *1A*, изобары *AB*, на которой $p = 0$, изохоры *B2* (фиг. 3-8).

Так как при $V = \text{const}$ работа давления равна нулю, то на изохорах *1A* и *B2*

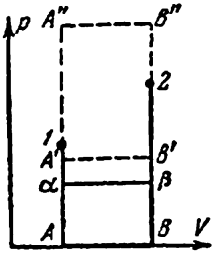
$$W_{i1A} = 0; \quad W_{iB2} = 0.$$

На изобаре *AB*, совпадающей с осью *OV*, $p = 0$ и

$$W_{iAB} = p(V_B - V_A) = 0.$$

Следовательно, работа давления системы в последовательности процессов *1AB2*, переводящих систему из состояния *1* в состояние *2*, равна нулю.

В действительности возможность осуществления такого процесса ограничена, и он может быть проведен лишь приблизительно. В качестве примера рассмотрим систему жидкость—пар, образованную ртутью, нагретой до температуры, близкой к температуре кипения при атмосферном давлении, и пусть ее давление изображается на диаграмме фиг. 3-8 точкой *A'*. Если перевести эту систему из состояния *A'* в состояние *B'* по изотерме (которая одновременно является изобарой), то работа будет значительной. Если в изохорном процессе *A'A* охладить систему до —20° С, то давление практически будет равно нулю. В процессе *AB* масса пара увеличится на весьма малую величину, и работа $p_A(V_B - V_A)$ практически равна нулю. В изохорном процессе *BB'* путем нагревания давление снова может быть доведено до прежнего значения.



Фиг. 3-8.

При переводе из состояния *1* в состояние *2* по линии *1A'B'2* или *1A''B''2* (где *1A'*, *B'2*, *1A''* и *B''2* — изохоры, а *A'B'* и *A''B''* — изобары) работа давления системы соответственно равна площ. *AA'B'BA* и площ. *AA''B''BA*.

Из сказаннного непосредственно следует, что если переход от объема V_1 к объему V_2 осуществляется по линии $1\alpha\beta 2$ посредством двух изохор 1α, $\beta 2$ и изобары $\alpha\beta$, то работа давления системы в зависимости от выбора изобары $\alpha\beta$ может принять любое абсолютное значение:

$$W_{1\alpha\beta 2} \geqslant 0, \text{ если } V_2 > V_1;$$
$$W_{1\alpha\beta 2} \leqslant 0, \text{ если } V_2 < V_1.$$

Очевидно, только что доказанная зависимость работы давления системы от процесса, переводящего систему из одного состояния в другое, справедлива и в отношении внешнего давления: W_{e12} также зависит от процесса *12*.

3°. В последующем нам понадобится графическое определение работы, когда после ряда процессов система возвращается в начальное состояние.

Такая последовательность процессов очевидно изобразится на диаграмме $p - V$ замкнутой линией (фиг. 3-9).

Выберем на этой кривой точки *1* и *2* — наиболее близкую и наиболее удаленную от оси *Op*.

Проведем крайние ординаты *A1* и *B2*. Пусть сначала объем возрастает по линии *1a2*, а затем уменьшается по линии *2b1*.

При увеличении объема давление системы совершает положительную работу; поэтому

$$W_{i1a2} = \text{площ. } A1a2BA > 0.$$

При уменьшении объема работа давления системы отрицательна; поэтому

$$W_{i2b1} = \text{площ. } B2b1AB < 0.$$

Вся работа

$$W_{i1a2b1} = W_{i1a2} + W_{i2b1} = \text{площ. } A1a2BA + \text{площ. } B2b1AB = \\ = \text{площ. } 1a2b1.$$

(Нужно иметь в виду, что площ. $B2b1AB < 0$.)

Таким образом, в нашем случае

$$W_{i1a2b1} = \text{площ. } 1a2b1 > 0. \qquad (3\text{-}28)$$

Если объем увеличивался бы по линии $1b2$, а уменьшался бы по линии $2a1$, то мы бы получили:

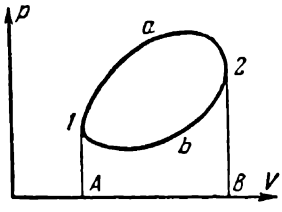
$$W_{i1b2a1} = \text{площ. } 1b2a1 < 0. \qquad (3\text{-}29)$$

В (3-29) площ. $1b2a1$ считается отрицательной, так как положительная работа

$$W_{i1b2} = \text{площ. } A1b2BA$$

меньше абсолютного значения отрицательной работы $W_{i2a1} =$ $=$ площ. $B2a1AB$, и их сумма W_{i1b2a1} будет отрицательной.

Очень легко облечь полученный нами результат в форму общего правила, если обратить внимание на то, что $1a2b1$ и $1b2a1$ — одна и та же замкнутая кривая; площадь, охватываемая ею, считается положительной, когда кривая обходится по часовой стрелке, и отрицательной, когда она обходится против часовой стрелки.



Фиг. 3-9.

[3-Д]. В случаях, когда процесс изображается на диаграмме $p - V$ замкнутой линией, работа давления системы равна площади, ограниченной этой линией.

Эта работа положительна, если линия обходится по часовой стрелке, и отрицательна при обходе против часовой стрелки.

ЗАДАЧИ

3-1. Работу, вычисленную в килограммометрах, выразить в литр-атмосферах.

3-2. Работу, вычисленную в литр-атмосферах, выразить в эргах и джоулях, приняв, что удельный вес ртути равен 13,595 $г/см^3$, а ускорение свободного падения равно 980,66 $см/сек^2$ (широта 45°).

3-3. Имея в виду, что в уравнении Ван-дер-Ваальса

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

размерности давления и члена $\frac{a}{v^2}$ одинаковы, определить размерность коэффициента a.

3-4. Найти выражение работы давления газа, подчиняющегося уравнению $p(v - b) = RT$ при изотермическом расширении от v_1 до v_2.

Можно ли эту работу выразить в виде, полностью совпадающем с выражением работы давления идеального газа при его изотермическом расширении?

3-5. Найти выражение работы давления газа, подчиняющегося уравнению

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

при изотермическом изменении объема от v_1 до v_2.

Сравнить эту работу с работой давления идеального газа при постоянной температуре и тех же v_1 и v_2.

3-6. Считая смесь газов CO, O_2 и CO_2 идеальным газом, определить работу давления этой смеси при изобарно-изотермическом разложении на CO и O_2:

а) n граммолей CO_2;

б) 132 $г$ CO_2.

3-7. 1 $кг$ насыщенной воды изотермически превращается в газ, давление которого $p_г$. Вычислить работу давления системы в этом процессе, считая, что $t = 140°$ C, $p_г = \frac{p}{2}$, где p — давление системы вода—пар при $t = 140°$ C; использовать таблицы для системы вода — пар и рассматривать водяной пар как идеальный газ.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ТЕПЛОТА

4-1. ТЕМПЕРАТУРА И ТЕПЛОТА

1°. К понятию температуры приводят ощущения теплого и холодного, всем хорошо известные с детства.

Рассмотрим, например, два куска железа; пусть первый из них теплее второго. С течением времени независимо от того, соприкасаются друг с другом эти куски или находятся на некотором расстоянии, они окажутся одинаково теплыми.

Тот признак, с изменением которого тело становится более теплым или холодным, называется температурой. Два одинаково теплых куска железа имеют одну температуру[1].

Приборы для измерения температуры называются термометрами; основная идея их устройства изложена в § 4-2.

Во всех современных термометрах шкала выбрана так, что чем теплее тело, тем выше температура, т. е. тем больше показание термометра. Этому же условию удовлетворяет шкала абсолютной температуры T (§ 1-7).

Абсолютная температура может быть достаточно точно измерена газовым термометром.

2°. Одно из свойств идеального газа весьма важно и объясняет физический смысл температуры. Начнем с простейшего случая, а именно с одноатомного идеального газа, молекулы которого могут рассматриваться как материальные точки, совершающие беспорядочное поступательное движение. Предположим, что газ как целое находится в покое; простые рассуждения приводят к зависимости $pV=\frac{2}{3}E$, где E—кинетическая энергия поступательного движения. Сравнив с уравнением $pV=nRT$, получаем: $\frac{2}{3}E=nRT=nN\frac{R}{N}T$, где N—число молекул в граммоле; nN — число молекул во всем объеме, а $\frac{R}{N}=k$ представляет собой газовую константу, рассчитанную на одну молекулу, и называется константой Больцмана. Очевидно, $E:nN=\varepsilon$ — средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы.

Имеем:
$$\varepsilon=\frac{3}{2}kT;\quad T=\frac{2}{3}\frac{\varepsilon}{k}, \tag{4-1}$$

т. е. абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекулы. В случае газа со сложными, состоящими из нескольких атомов молекулами движение молекулы может быть разложено на поступательное движение (центра масс) и вращение вокруг центра масс. Следовательно, полная кинетическая энергия будет больше кинетической энергии поступательного движения, но (как это доказывается в статистической механике) пропорциональна ей.

---

[1] В действительности ощущения теплого и холодного зависят не только от температуры, но и от других обстоятельств: от теплопроводности, от того, насколько тесно касание руки и испытываемого тела... Поэтому по ощущениям холодного и теплого можно судить о знаке разности температур двух тел только тогда, если оба тела изготовлены из одного и того же материала и находятся в одинаковом агрегатном состоянии.

При всех случаях сравнение холодного и теплого на основании ощущения является очень приближенным.

Совершенно простая связь (4-1) между абсолютной температурой и средней кинетической энергией поступательного движения молекулы выясняет физический смысл температуры и облегчает в ряде случаев рассмотрение различных вопросов.

3°. В начале этого параграфа на примере двух кусков железа было установлено изменение их температур в результате их взаимодействия. Очевидно, в общем случае это справедливо при любой паре тел, температуры которых неодинаковы. Отсюда следует, что на температуру каждого тела вообще влияют все другие тела. Поэтому, чтобы исследовать взаимное влияние только двух тел или выяснить, может ли изменяться температура тела, свободного от влияния всех остальных тел, необходимо уметь устранять внешние влияния. Для этого пользуются так называемыми адиабатными оболочками.

Наблюдениями установлено, что если тело с температурой, отличной от температуры окружающей среды, заключить в какую-нибудь оболочку, то его температура изменяется медленнее, чем без нее. В зависимости от оболочки охлаждение или нагревание может быть мало заметным или весьма значительным; иногда при наличии оболочки изменение температуры почти приостанавливается, делается пренебрежимо малым.

Таким образом, можно представить себе оболочку, совершенно устраняющую влияние окружающей среды на температуру рассматриваемого тела. Такие оболочки называются адиабатными. То же название носят и процессы, происходящие в системе, заключенной в адиабатную оболочку.

В свою очередь тело, заключенное в адиабатную оболочку, не может влиять на температуру других тел.

4°. Обыкновенно:

а) при адиабатном сжатии какого-нибудь газа, состав которого постоянен, температура повышается;

б) при адиабатном изменении состава при постоянном объеме температура изменяется (например, при адиабатно-изохорном образовании воды в смеси водорода и кислорода температура повышается);

в) при адиабатном расширении реального газа (§ 3-8) или системы жидкость — пар без совершения внешней работы температура изменяется;

г) при адиабатном изменении объема реального газа или системы жидкость — пар, сопровождающемся совершением внешней работы, температура изменяется;

д) при прохождении тока по проводу, покрытому адиабатной оболочкой, температура повышается.

Во всех этих случаях то изменяется объем (примеры „а", „в", „г",) то совершается внешняя работа (примеры „а", „г", „д").

то изменяется состав (примеры „б" и „г"). Но если бы в случаях „а" и „в" объем не изменялся, не было бы никакого процесса и температура не изменялась бы. Также если бы в примере „б" состав оказался постоянным, то при постоянном объеме состояние системы и ее температура остались бы неизменными.

Чтобы прийти к окончательному заключению, обобщим только что сказанное и предположим, что тело, заключенное в адиабатную оболочку, находится в равновесии, причем соблюдены все условия, делающие невозможным нарушение равновесия и возникновение какого-нибудь процесса.

Для краткости эти условия назовем условиями α. К числу условий α относятся: постоянство объема; постоянство состава; равенство нулю внешней работы.

Однако можно представить себе случаи, когда этих трех условий, всегда необходимых, недостаточно для обеспечения равновесия и они должны быть дополнены другими.

При наличии условий α в теле, заключенном в адиабатную оболочку, никакой процесс невозможен, следовательно, невозможно и изменение температуры.

Между тем, если в адиабатную оболочку заключить не одно, а два тела (A и B), имеющих различные температуры, то при наличии условий α для каждого из них температура теплого тела будет уменьшаться, а холодного — подниматься.

Здесь адиабатная оболочка устраняет влияние всех остальных тел на температуры A и B, но не препятствует воздействию A и B друг на друга.

Это взаимодействие, вызывающее охлаждение более горячего тела и нагревание более холодного, мы называем переходом теплоты от более теплого к менее теплому телу.

Если температура тел A и B, заключенных в адиабатную оболочку, вполне одинакова, то при наличии изложенных выше условий α для каждого из них температура останется неизменной, т. е. все произойдет так, как будто каждое из тел A и B заключено в отдельную адиабатную оболочку.

5°. Когда между двумя телами нет адиабатной оболочки, мешающей переходу тепла от одного из них к другому, говорят, что эти тела находятся в тепловом общении.

Это определение может быть распространено на случай произвольного числа тел. Про систему и среду, которые не отделены друг от друга адиабатной оболочкой, тоже говорят, что они находятся в тепловом общении.

Будет ли иметь место такой же переход теплоты от одного тела к другому во всех случаях, когда их температуры различны?

Прежде чем ответить на этот важный вопрос, заметим, что если бы ограничения, вытекающие из условий α, не были

наложены, мы могли бы приписать изменение температуры системы изменению ее объема и состава, совершению внешней работы и т. п.

Ограничения α были введены с единственной целью показать, что наблюдаемое изменение температур двух тел можно объяснить только тем взаимодействием, которое было определено как переход теплоты от одного тела к другому.

Наблюдениями установлено, что при различии температур двух тел, находящихся в тепловом общении, теплота всегда переходит от тела с более высокой к телу с более низкой температурой независимо от каких-нибудь других обстоятельств.

Переход тепла от одного тела к другому не имеет места только в двух случаях:

а) когда эти тела не находятся в тепловом общении (т. е. по крайней мере одно из них заключено в адиабатную оболочку);

б) когда температура этих тел одинакова.

Теперь мы можем сказать: адиабатные оболочки — это те, которые не проводят, не пропускают теплоты; оболочки, проводящие теплоту, называются диатермическими.

4-2. ТЕРМОМЕТРЫ; АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА; КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛА

1°. На изложенном выше основано пользование термометрами. В качестве термометра берут какое-нибудь тело D, имеющее малую массу, такое, у которого один из признаков x тела D зависит только от температуры (так, если D является какой-нибудь системой, зависящей от трех параметров, а за параметры приняты m, p, t, то при $m=\text{const}$ и $p=\text{const}$ объем V зависит только от t. В ртутном термометре D — ртуть; ее объем, как только что сказано, зависит только от температуры; в газовых термометрах; при постоянных массе и объеме p зависит от t или при постоянном pV зависит от t. За x берут такой признак, изменения которого легко поддаются наблюдению.

Приведем D в тепловое общение с каким-нибудь телом A, масса которого значительно больше массы D. Если температуры t_A и t_D неодинаковы, то D начнет получать или отдавать тепло; это вызовет изменение t_D и признака x. Спустя некоторое время признак x перестает изменяться; это означает, что и температура t_D перестала изменяться, а значит, термометр перестал получать или отдавать тепло.

Последнее возможно только тогда, если температура термометра становится равной температуре тела A.

Признак x и тело D назовем термометрическим признаком и термометрическим телом. За признак x чаще всего принимают объем, а в газовых термометрах — давление. Другими термометрическими признаками являются электрическое сопротивление проводников, термоэлектродвижущие силы, излучения горячих тел.

В качестве термометрических тел используются, например, жидкости: ртуть, спирт, пентан; газы: воздух и в особенности водород и азот, и т. п.

Нужно иметь в виду, что показания термометров, которыми пользуются в быту и лабораториях, зависят от свойств термометрического тела, от того, каким образом меняется при нагревании термометрический признак. Вследствие этого показания двух термометров при измерении температуры одного и того же тела не вполне одинаковы.

Строго говоря, показания двух стоградусных термометров совпадают только в точках таяния льда ($t=0$; $\tau=0$) и кипения воды под давлением 1 *am* ($t=100°$ C; $\tau=100°$ C); при других же температурах показания таких термометров вообще неодинаковы.

Одинаковые показания давали бы термометры, в которых термометрическим телом служит идеальный газ (для краткости будем их называть идеально-газовыми термометрами). Действительно, природа идеального газа нисколько не влияет на зависимость между n, p, V и t (n — число граммолей). Поэтому при $n=\text{const}$ и $p=\text{const}$ зависимость V от t линейна и одинакова для всех идеальных газов.

То же самое в идеально-газовых термометрах имело бы место, если бы за термометрический признак было принято давление: при $n=\text{const}$ и $V=\text{const}$ зависимость p от t линейна и одинакова для всех идеальных газов. Показания газовых термометров, в которых термометрический газ не очень отклоняется от идеального, практически одинаковы.

Абсолютная температура играет в термодинамике исключительно важную роль, и поэтому следует дать о ней правильное представление.

Пользуясь любым термометром, мы замечаем, что его одинаковым показаниям всегда соответствует одно и то же значение произведения pV данного количества идеального газа, т. е. произведение pV зависит только от температуры. Отсюда вытекает, что произведение pV идеального газа может служить термометрическим признаком.

Условимся считать температурой T данного количества идеального газа величину, пропорциональную pV, и будем называть эту температуру абсолютной. Очевидно, $T=0°$ K, когда $pV=0$.

Таким образом, устанавливается нуль идеально-газовой шкалы. Для определения величины градуса этой шкалы нужно задаться еще каким-нибудь дополнительным условием. Отметим величины, соответствующие точкам таяния льда и кипения воды (при $p=1$ *ат*) индексами *т.л* и *к.в*. Тогда

$$\frac{(pV)_{к.в}-(pV)_{т.л}}{(pV)_{т.л}}=\frac{T_{к.в}-T_{т.л}}{T_{т.л}}. \tag{4-2}$$

Примем, что

$$T_{к.в}-T_{т.л}=100.$$

Тогда

$$T_{т.л}=\frac{100\,(pV)_{т.л}}{(pV)_{к.в}-(pV)_{т.л}}. \tag{4-3}$$

Очевидно, при $p=\text{const}$

$$T_{т.л}=\frac{100V_{т.л}}{V_{к.в}-V_{т.л}}.$$

Но в случае идеальных газов $V_{к.в}=V_{т.л}(1+\alpha\cdot 100)$, где α — коэффициент объемного расширения при $p=\text{const}$. Следовательно,

$$T_{т.л}=\frac{1}{\frac{\alpha}{}}=273{,}16.$$

Таким же образом при $V=\text{const}$ мы получили бы из (4-3):

$$T_{т.л}=\frac{100p_{т.л}}{p_{к.в}-p_{т.л}}$$

и снова

$$T_{т.л}=273{,}16.$$

Зависимость показаний термометров от термометрического тела и термометрического признака делает на первый взгляд невозможным однозначное определение температуры. Это затруднение разрешается термодинамикой. На основании второго начала термодинамики можно установить способ определения температуры, не зависящей от термометрического тела и термометрического признака. Получаемая при этом абсолютная шкала температур при соответствующем выборе цены деления совпадает со шкалой, установленной только что описанным способом при помощи термометра с идеальным газом в качестве термометрического тела.

2°. Пусть тела A и B с различными температурами t_a и t_b заключены в одну адиабатную оболочку. Вследствие перехода теплоты с течением времени произойдет выравнивание

температур этих тел и установится общая температура t. Опыты показывают, что количество отданной или полученной теплоты строго пропорционально массе тела и приблизительно пропорционально вызванному теплотой изменению их температур; коэффициент же пропорциональности зависит от природы тела и начальной и конечной температур.

Отсюда понятно, что, выбрав какое-нибудь тело и задавшись определенным повышением температуры (скажем, на 1°С), можно по его массе установить количество теплоты.

Выше описаны случаи, когда одно тело получает в точности столько теплоты, сколько теряет другое.

На самом деле, как мы это увидим в дальнейшем, не всегда бывает так. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в главе о первом начале термодинамики.

3°. За единицу теплоты — калорию — принимают количество теплоты, необходимое, чтобы нагреть 1 *г* чистой воды от 14,5 до 15,5°С. Чаще вместо калории рассматривают большую калорию (килокалорию), равную 1 000 калорий [1].

Пусть тела A и B находятся в общей адиабатной оболочке и температура A выше температуры B ($t_a > t_b$). В этих условиях теплота будет переходить от A к B, т. е. тело B получает тепло, потерянное за то же время телом A. Мы говорим, тело B получает положительное количество теплоты от тела A (имеющего более высокую температуру), тело A теряет тепло, или получает от тела B (имеющего более низкую температуру) отрицательное количество теплоты. Так, например, если система получила от среды —8 *кал*, то это означает, что температура среды ниже температуры системы, и, находясь в тепловом общении со средой, система потеряла 8 *кал*.

4-3. ТЕПЛОЕМКОСТИ; СКРЫТЫЕ ТЕПЛОТЫ

1°. Сообщение системе теплоты (положительной или отрицательной) всегда вызывает изменение ряда ее признаков: температуры, давления, объема, химического состава, степени сухости и т. д.

С изменениями температуры при сообщении теплоты связано понятие теплоемкости, с изменением же других признаков при постоянной температуре — понятие скрытой теплоты.

2°. Пусть при сообщении системе количества теплоты Q_{12} температура изменилась от t_1 до t_2.

Отношение $\frac{Q_{12}}{t_2 - t_1}$, показывающее, какое количество тепла понадобилось бы для повышения температуры системы на

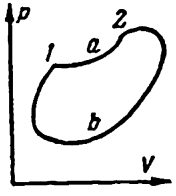
[1] Имеются и другие определения калории. Количества тепла, соответствующие различным определениям калории, мало различаются.

1 градус, называется средней теплоемкостью системы между температурами t_1 и t_2:

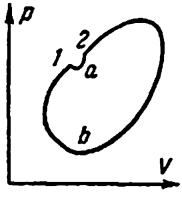
$$\frac{Q_{12}}{t_2-t_1}=C_{средн}. \tag{4-5}$$

Прежде чем перейти к определению теплоемкости при данной температуре, необходимо сделать некоторые замечания, относящиеся к обозначениям.

Величины, связанные с изменениями состояния системы, или вполне определяются начальным и конечным состояниями или, кроме того, зависят еще от промежуточных состояний (т. е. от процесса).



Фиг. 4-1.



Фиг. 4-2.

К первой группе относятся все признаки (p, V, t и т. д.). Так, в процессах *1a2* и *1b2* (фиг. 4-1), которые начинаются в состоянии *1*, кончаются в состоянии *2*, во всем же остальном могут как угодно отличаться друг от друга, изменения давления одинаковы и равны p_2-p_1; изменения объема и температуры V_2-V_1 и t_2-t_1 также зависят только от начального и конечного состояний. Таковы изменения всех признаков. Работа давления (как и любой силы) в общем случае (как уже было указано в § 3-5) не может быть определена по одним только начальному и конечному состояниям ($W_{e1a2}\neq W_{e1b2}$). Таково же и количество теплоты, сообщаемое системе при изменении ее состояния: в общем случае это количество теплоты зависит не только от начального и конечного состояний, но и от процесса ($Q_{1a2}\neq Q_{1b2}$).

Величины этих двух групп в некотором отношении весьма отличаются друг от друга. Так, например, если состояния *1* и *2* бесконечно близки (фиг. 4-2), то изменения всех признаков в процессах *1a2* и *1b2* будут бесконечно малыми, работа давления W_{e1a2} — бесконечно мала, а W_{e1b2} — конечна (§ 3-5,3°); то же относится и к теплоте: Q_{1a2} бесконечно мала, а Q_{1b2} в общем случае конечна.

Чтобы отметить разницу между величинами обеих групп, будем, как правило, обозначать элементарные (бесконечно малые) изменения признаков буквой d (dp, dt, dV, ...), а элементарные работу и количество теплоты — через DW и DQ (например, $DW=-fdV$). В случаях, когда это желательно, характер процесса будем отмечать индексами: $D_tW_e=-fd_tV$, D_vQ и т. д., причем D_vQ — это элементарное количество теплоты в изохорном процессе.

Следует также указать, что элементарные изменения независимых признаков (т. е. параметров системы) называются дифференциалами, элементарные изменения признаков, являющихся функциями состояния при изменении всех параметров — полными дифференциалами, а отношения типа $\frac{d_pV}{d_pt}=\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ — частными производными. Ни DQ, ни DW не являются дифференциалами или полными дифференциалами, а отношения типа $\frac{D_pQ}{d_pt}=\left(\frac{DQ}{dt}\right)_p$ — не являются частными производными и вводятся нами только из соображений удобства написания.

Если элементарное количество тепла DQ вызывает изменение температуры от t до $t+dt$, то отношение $\frac{DQ}{dt}$, показывающее, как и (4-5), какое количество тепла понадобилось бы (при условии пропорциональности количества тепла приращению температуры) для повышения температуры системы на 1 градус, называется теплоемкостью системы при данной температуре или вообще в данном состоянии. Обозначив эту теплоемкость через C, получим:

$$\frac{DQ}{dt}=C. \tag{4-6}$$

Вообще средняя теплоемкость между температурами t_1 и t_2 и теплоемкость при t_1 или t_2 не равны друг другу.

Теплоемкость системы зависит в общем случае от ее состояния и процесса. Поэтому везде, где это возможно, указывают индексом процесс. Так, например, C_p — теплоемкость при постоянном давлении системы; C_v — теплоемкость при постоянном объеме системы и т. д. Полностью записывают это так:

$$\left.\begin{aligned} C_p&=\frac{D_pQ}{d_pt};\\ C_v&=\frac{D_vQ}{d_vt} \end{aligned}\right\} \tag{4-7}$$

и т. д.

Пусть система однородна и m — ее масса, а C — теплоемкость какого-нибудь процесса. Отношение $\frac{C}{m}=c$ показывает теплоемкость единицы массы системы в этом процессе и называется удельной теплоемкостью. Аналогично этому, если n — число граммолей однородной системы, то отношение

$\frac{C}{n}=c$ равно теплоемкости одного граммоля и называется молярной теплоемкостью.

3°. Процесс, в котором температура системы постоянна, называется изотермическим. Теплота, сообщенная системе в течение изотермического процесса, называется скрытой теплотой. Так, например, обыкновенно при химических реакциях температура системы, заключенной в адиабатную оболочку, изменяется. Для того чтобы реакция проходила изотермически, необходимо сообщить системе (положительную или отрицательную) теплоту. Эта теплота и будет скрытой теплотой реакции. Аналогичным образом определяется скрытая теплота смешения.

Пусть при сообщении системе жидкость—пар теплоты Q_{ab} масса пара изменяется в ней от m_a'' до m_b'' при постоянной температуре. Отношение

$$\frac{Q_{ab}}{m_b''-m_a''}=L, \tag{4-8}$$

показывающее количество теплоты, необходимое для изотермического превращения единицы массы насыщенной жидкости в насыщенный пар, называется удельной скрытой теплотой парообразования.

Элементарное количество тепла D_tQ вызвало бы изотермическое изменение количества пара на d_tm'' (индекс t указывает на изотермичность процесса), и отношение

$$\frac{D_tQ}{d_tm''}=L \tag{4-9}$$

также будет удельной скрытой теплотой парообразования. В отличие от других случаев левые части (4-8) и (4-9) равны; причина этого объяснена в гл. 8.

Аналогичным образом определяется удельная скрытая теплота плавления и сублимации.

Мы также хорошо знаем, что при наличии адиабатной оболочки изменение объема системы вызывает изменение температуры. Например, если поршень и стенки цилиндра не проводят теплоты, то сжатие газа сопровождается повышением его температуры. Следовательно, для того чтобы изменение объема было изотермическим, нужно сообщить системе некоторое отрицательное количество тепла.

Обозначим через Q_{12} количество тепла, которое необходимо для изотермического изменения объема системы от V_1 до V_2; тогда

$$\frac{Q_{12}}{V_2-V_1}=l_{средн} \tag{4-10}$$

— средняя скрытая теплота изменения объема от V_1 до V_2.

Чтобы вместо средней получить скрытую теплоту изменения объема l в данном состоянии, следует вместо V_2-V_1 и Q_{12} взять элементарное изотермическое приращение d_tV объема и необходимое для этого элементарное количество тепла d_tQ; тогда

$$\frac{D_tQ}{d_tV}=\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t=l. \tag{4-11}$$

Пусть в изотермическом процессе приращению давления системы на d_tp соответствует количество d_tQ сообщенного тепла. Тогда

$$\frac{D_tQ}{d_tp}=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t=b \tag{4-12}$$

называется скрытой теплотой изменения давления.

4°. Так как в изотермическом процессе изменяется не один, а несколько признаков, то, очевидно, системе в этом случае можно приписать несколько скрытых теплот.

Так, например, при постоянной температуре объем и давление всякой однородной системы (например, газа) изменяются одновременно. Пусть элементарное количество тепла D_tQ вызвало изотермические изменения d_tV и d_tp объема и давления системы. Тогда мы имеем две скрытые теплоты:

$$l=\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t \quad \text{и} \quad b=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t.$$

В этих выражениях числители равны, а знаменатели зависят один от другого (так как при $t=\text{const}$ в любой однородной системе неизменного состава V зависит от p).

Написав $\frac{D_tQ}{d_tp}=\frac{D_tQ}{d_tV}\frac{d_tV}{d_tp}$ и помня, что $\frac{d_tV}{d_tp}=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$, находим:

$$b=l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t. \tag{4-13}$$

Аналогичный случай мы имеем в системе жидкость—пар. Здесь при постоянных давлении и температуре одновременно

изменяются объем V всей системы и масса пара m''. Согласно (2-25)

$$d_t V=(v''-v')\,d_t m'' \quad \text{или} \quad \frac{d_t V}{d_t m''}=v''-v',$$

где v'' и v' — удельные объемы насыщенных пара и жидкости. Пользуясь этим равенством, можно установить связь между удельной скрытой теплотой L парообразования и скрытой теплотой изменения объема [см. (4-9) и (4-11)]. Имеем:

$$L=\frac{D_t Q}{d_t m''}=\frac{D_t Q}{d_t V}\,\frac{d_t V}{d_t m''}=l\,(v''-v').$$

Таким образом,

$$L=l\,(v''-v'). \tag{4-14}$$

4-4. АДИАБАТНЫЕ ПРОЦЕССЫ

1°. В адиабатном* процессе система вовсе не получает и не отдает теплоты; в каждом элементарном участке такого процесса $DQ=0$.

Так как для перехода тепла от одного тела к другому нужно время, то все процессы, происходящие очень быстро, могут считаться адиабатными (например, взрывы), даже если система находится в тепловом общении с окружающей средой.

Процесс будет также адиабатным, если температура системы в точности равна температуре окружающей среды в течение всего процесса.

Часто встречающееся выражение, что одно тело получает теплоту от другого, имеющего такую же температуру, нельзя понимать буквально. Это выражение означает, что разность температур этих тел ничтожно мала.

В системе, состоящей из частей, имеющих неодинаковые температуры и находящихся в тепловом общении теплота будет переходить от одной части к другой независимо от того, получают эти части теплоту от среды или нет. Ввиду этого ни один процесс не может быть адиабатным относительно отдельных частей такой системы. Тем не менее процесс, в течение которого эта система не получает от окружающей среды и не отдает ей тепла (например, когда вся система заключена в адиабатную оболочку), будет адиабатным относительно всей системы.

2°. Обыкновенно в адиабатных процессах температура изменяется. К примерам, приведенным в § 4-1, 4°, можно прибавить сколько угодно других. Так, при адиабатных смешении двух жидкостей, химической реакции, размагничении происходят изменения температуры. Адиабатным сжатием или

* Одинаково употребительны адиабатный и адиабатический.

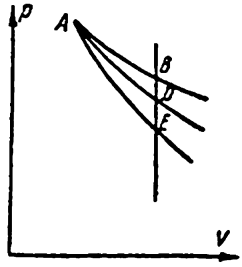
расширением или посредством какого-нибудь другого адиабатного процесса могут быть достигнуты температуры, как угодно отличающиеся от температуры среды.

3°. Предположим, что в адиабатном процессе AE объем газа увеличивается на 8 $л$, а температура падает на 20° С, т. е. $V_E - V_A = 8$ $л$; $t_E - t_A = -20°$ С (фиг. 4-3). Мы можем, расширяя газ, сообщать ему тепло. В этом случае увеличению объема на 8 $л$ будет соответствовать меньшее падение температуры и давления, линией процесса будет не AE, а AD и при $V_D - V_A = 8$ $л$ пусть $t_D - t_A = -16°$ С, а сообщенное количество тепла $Q_{AD} = 4$ $кал$.

По определению (§ 4-3, 2°) средняя теплоемкость газа в процессе AD

$$C_{средн} = \frac{Q_{AD}}{t_D - t_A} = \frac{4}{-16} = -\frac{1}{4}\ кал/град,$$

т. е. средняя теплоемкость оказалась отрицательной. Если бы при расширении газу было сообщено не 4, а скажем, 100 $кал$, то в конце процесса вместо понижения имело бы место повышение температуры и средняя теплоемкость оказалась бы положительной. При этом линия AB процесса расположилась бы выше AD.



Фиг. 4-3.

В изотермическом процессе $DQ \neq 0$, а $dt = 0$. Поэтому из (4-5) следует, что абсолютное значение теплоемкости C_t изотермического процесса бесконечно велико. При этом, если $DQ > 0$, то $C_t = +\infty$; если же $DQ < 0$, то $C_t = -\infty$.

Из всего сказанного видим, что теплоемкость системы различна для различных процессов и может принимать любое значение от $-\infty$ до $+\infty$.

В последующем нужно помнить, что выражение „теплоемкость системы в таком-то процессе" заменяется ради краткости выражением „теплоемкость такого-то процесса".

4°. Из выражения $C = \frac{DQ}{dt}$ вытекает, что при процессах, теплоемкость которых положительна, сообщение системе положительного тепла ($DQ > 0$) повышает ее температуру, а отнятие тепла понижает температуру. Если же теплоемкость процесса отрицательна, то при сообщении положительного тепла ($DQ > 0$) температура системы понижается, а сообщение системе отрицательного тепла ($DQ < 0$) увеличивает температуру ($dt > 0$).

Пользуясь этим, можно показать (см. § 4-2, 3°), что при переходе тепла от одного тела к другому разность их температур иногда увеличивается. В самом деле, если $t_A > t_B$, то тело A отдает телу B тепло, т. е. получаемое телом B элементарное тепло $DQ > 0$. Предположим, что тело B находится в таких условиях, что в нем возможен только процесс, теплоемкость C_B которого отрицательна; тогда, так как $DQ > 0$, а $C_B < 0$, $dt < 0$, т. е. переход тепла от A к B понижает температуру тела B. Таким же образом можно представить себе, что при этом переходе температура тела A повышается.

4-5. СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЙ ТЕПЛОТЫ И ВНЕШНЕЙ РАБОТЫ

1°. В предыдущем параграфе было указано, что адиабатное сжатие газа увеличивает его температуру; адиабатное расширение, при котором преодолевается внешнее давление, т. е. при котором внешняя работа отрицательна, вызывает понижение температуры газа. Вообще же имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в большинстве случаев всякий адиабатический процесс, в течение которого внешняя работа положительна (как, например, при сжатии газа или жидкости, при растягивании пружины или какого-нибудь стержня), сопровождается увеличением температуры; адиабатные же процессы, при которых внешняя работа отрицательна, понижают температуру системы.

Но в изохорных процессах, при которых внешняя работа равна нулю, а системе сообщается (положительное или отрицательное) тепло, температура также изменяется.

Таким образом, изменение температуры может быть достигнуто как при совершении внешней работы без сообщения тепла, так и при сообщении тепла без совершения внешней работы.

Это дает повод к вопросу: можно ли посредством одного только совершения внешней работы (без сообщения тепла) вызвать в системе такие же изменения, какие достигаются посредством одного только сообщения тепла (без совершения внешней работы)?

До сих пор мы рассматривали только такие случаи, когда внешняя работа сопровождалась изменением объема или вообще размеров тел: сжатие газа, удлинение стержня и др.

Между тем можно сообщить системе тепло, вовсе не изменяя ее размеров; так, можно сообщить тепло при постоянном объеме.

Таким образом, в рассмотренных нами случаях влияние работы внешних сил не может быть вполне одинаковым с влиянием теплоты.

Иначе обстоит дело, если внешняя работа затрачивается на преодоление сил трения или вязкостных сил. В этом случае работа отчасти идет на преодоление сил трения, в результате чего всегда повышается температура системы, отчасти же эта работа сообщает системе живую силу, которая вследствие вязкости, присущей всем системам, постепенно затухает и, таким образом, тоже повышает температуру системы.

Внешняя работа при этом всегда положительна и, как видим, может приводить к повышению температуры, совершенно так же как и сообщение теплоты.

Поэтому мы вправе считать, что работа, затрачиваемая на трение, может оказывать на систему такое же влияние, как и сообщенное системе положительное количество теплоты. То же может иметь место и при затухании кинетической энергии вследствие внутреннего трения.

Действительно, предположим, что в жидкости качается маятник. С течением времени колебания маятника будут постепенно затухать, а температура жидкости — повышаться. Температура жидкости достигнет максимума, когда маятник остановится. Таким образом, потеря маятником кинетической энергии вызывает в жидкости такой же эффект, как и сообщение жидкости положительного тепла при постоянном объеме.

ЗАДАЧИ

4-1. Показать, что если истинная теплоемкость — линейная функция температуры

$$C = a + bt,$$

причем a и b — постоянные, то:

а) средняя теплоемкость между температурами t_1 и t_2

$$C_{12} = a + \frac{b(t_1 + t_2)}{2};$$

б) при любой температуре t_1 можно так подобрать t и t_2, чтобы $C = C_{12}$.

Выразить C и C_{12} через абсолютные температуры T, T_1, T_2. (Нередко принимают для газов, близких к идеальным, $C_p = \alpha + \beta T$, где α и β — постоянные величины; например, в случае CO_2 имеем: $\alpha = 6{,}80$; $\beta = 0{,}0072$; в случае воздуха: $\alpha = 6{,}50$; $\beta = 0{,}001$).

4-2. Показать, что если истинная теплоемкость выражается как

$$C = \alpha + \beta t + \gamma t^2,$$

причем α, β и γ — постоянные, то:

а) средняя теплоемкость между температурами t_1 и t_2

$$C_{12} = \alpha + \beta\frac{(t_2 + t_1)}{2} + \gamma\frac{(t_2^2 + t_2 t_1 + t_1^2)}{2};$$

б) при любой температуре t_1 можно так подобрать t_2, чтобы

$$C_{12} = \alpha + \gamma \frac{t_1^2}{3}.$$

4-3. В идеальном газе, начальные температура, давление и объем которого t_1, p_1 и V_1, после процесса *12* изобарного увеличения объема до $V_2 = 2V_1$ происходит изохорное понижение *23* температуры от t_2 до $t_3 = t_1$.

Даны t_1 и C_v; известно, что отношение $C_p : C_v$ постоянно и равно $k > 1$.

Определить количество тепла Q_{123}, сообщенное газу в двух процессах *12* и *23*.

4-4. Считая теплоемкости C_p и C_v идеального газа постоянными:

а) найти выражения теплот Q_{123} и Q_{143}, где 123 — последовательность двух процессов: изобарного 12 и изохорного 23, а 143 — последовательность процессов: изохорного 14 и изобарного 43;

б) показать, что

$$Q_{123} \neq Q_{143}.$$

Указание. Представить эти процессы в системе координат $p - V$; воспользоваться уравнением

$$pV = nRT,$$

где $n = \text{const}$.

4-5. Цилиндр разделен неподвижной диатермической перегородкой на две части. В левой, объем которой постоянен, находится газ, теплоемкость C_v которого постоянна, а температура в начале равна t_1. В правой части между диафрагмой и поршнем заключена система жидкость—пар, причем внешнее давление f на поршень постоянно; между поршнем и стенками цилиндра трения нет, а удельная скрытая теплота парообразования равна L.

Определить, насколько изменится степень сухости от начала до установления теплового равновесия.

В частности, если в правой части имеется система вода—пар, то можно принять: $C_v = 20$ *кал/ рад*, $t_1 = 300°$ С; $f = 1$ *am* и $L = 539{,}8$.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ПРОЦЕССЫ, ЦИКЛЫ

5-1. ПРИМЕРЫ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

1°. Всякий раз, когда состояние системы изменяется, т. е. изменяются признаки системы, мы говорим, что в системе совершается процесс.

Уже было отмечено (§ 1-3 и 1-13), что невозможно изменение одного только признака; всегда одновременно изменяется несколько признаков.

Надо также иметь в виду, что из одного состояния в другое можно прийти различными способами (т. е. посредством различных процессов). Действительно, пусть A и B (фиг. 5-1) обозначают начальные и конечные состояния системы.

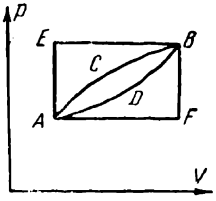
Систему можно перевести из A в B так, что изменения объема и давления выражаются или линией ACB, или линией

ADB, или последовательностью линий *AE* и *EB*, или последовательностью линий *AF* и *FB* и т. д.

Следовательно, для полной характеристики процесса нужно указать, каким образом изменяется каждый из признаков при переходе из одного состояния в другое.

Однако обычно классифицируют процессы по тем признакам, которые остаются неизменными. Так, например, процесс, в котором объем системы постоянен, называют изохорным; при неизменности давления или температуры процесс называется соответственно изобарным или изотермическим.

В § 4-4 был рассмотрен адиабатный процесс. Остается ли в течение такого процесса какой-либо признак постоянным? Впоследствии мы увидим, что при различных адиабатных процессах могут оказаться постоянными различные признаки, и нет такого признака, который оказывался бы постоянным при всех адиабатных процессах.



Фиг. 5-1.

В системе жидкость — пар может происходить процесс постоянного состава (см. § 2-7, 3°).

О том, при каких условиях происходят адиабатные процессы, сказано в § 4-4. Перечисленные здесь другие процессы тоже легко осуществляются. Действительно, пусть система заключена в сосуд из материала, хорошо проводящего тепло, и погружена в ванну, масса жидкости которой во много раз превосходит массу системы. Если процесс протекает достаточно медленно, то температура системы будет равна температуре ванны; таким образом, достигается изотермичность процесса.

Если представить, что система отделяется от среды „ртутным затвором" (каплей ртути в трубке малого диаметра), то ввиду крайней подвижности ртути при постоянном внешнем давлении и медленном протекании процесса будет постоянным и давление системы; процесс окажется изобарным.

2°. Во многих случаях в течение всего изменения состояния неизменными оказываются не один, а несколько признаков. Например (см. § 2-2), в системе жидкость — пар постоянство одной из двух величин p и t вызывает постоянство другой. Процессы, в которых одновременно постоянны и давление и температура, называются изобарно-изотермическими.

Таким же образом легко себе представить изохорно-изотермические процессы.

Опишем процесс, в котором одновременно постоянны: объем, давление, число граммолей и температура. Пусть в системе, состоящей из смеси газов H_2, J_2, HJ, происходит реакция по схеме

$$1H_2+1J_2=2HJ.$$

Эта реакция характерна тем, что не изменяет общего числа граммолей смеси; при образовании 2 молей HJ исчезают 1 моль H_2 и 1 моль J_2. Если рассматривать H_2, J_2 и HJ как идеальные газы, то в уравнении

$$pV = nRT$$

общее число n граммолей постоянно. Если реакцию проводить при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ (что всегда возможно), то и p окажется постоянным.

Следует иметь в виду, что одновременное постоянство p, v и T здесь возможно только благодаря неизменности n. Если бы смесь состояла из газов CO, O_2 и CO_2, то согласно уравнению реакции

$$2CO + 1O_2 = 2CO_2;$$

при образовании 2 молей CO_2 исчезают 3 граммоля, так что реакция сопровождается изменением числа n граммолей, и поэтому при постоянной температуре должно изменяться произведение pV (т. е. или p, или V, или и p и V), а при постоянном произведении pV должна изменяться температура.

3°. Значительный интерес представляют различные адиабатные процессы.

Если обеспечить постоянство объема системы и изолировать ее теплонепроницаемой оболочкой, то процесс, который будет происходить в ней, окажется адиабатно-изохорным.

Вот пример адиабатно-изобарно-изотермического процесса. Известно, что вода, лед и пар могут быть в равновесии и переходить друг в друга при температуре $+0{,}007°$C и давлении 4,58 *мм* рт. ст. Так как скрытая теплота парообразования (перехода воды в пар) положительна, а скрытая теплота замерзания воды отрицательна, то теплоту, выделяющуюся при замерзании части воды, можно легко использовать для одновременного превращения соответствующего количества воды в пар.

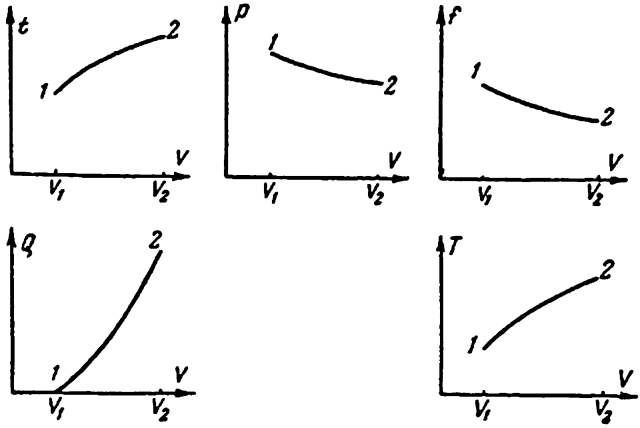
Таким образом, при адиабатном изменении объема количество воды уменьшится, количества льда и пара увеличатся, а процесс окажется адиабатным, изобарным и изотермическим.

Здесь следует подчеркнуть, что вообще в адиабатных процессах (как это уже указано в § 4-1,4°) температура изменяется, но в ряде случаев адиабатный процесс одновременно оказывается и изотермическим.

4°. Из всего сказанного выше ясно, что, отмечая признаки, остающиеся неизменными в течение процесса, мы не даем полного представления о нем. В течение какого-либо процесса система получает (положительное или отрицательное) тепло, внешние силы (и, в частности, давление) совершают работу, может увеличиться или уменьшиться живая сила системы (при наличии сил трения эти последние будут совершать отрицательную работу); может измениться химический состав системы и т. п.

Можно было бы дать полное представление о процессе и сопутствующих ему явлениях посредством некоторого числа

диаграмм. Для этого, взяв достаточное число прямоугольных координатных систем (фиг. 5-2), отложим по осям абсцисс всех диаграмм одну и ту же величину, изменяющуюся при процессе, например: объем системы, если процесс неизохорен; количество сообщенной системе теплоты, если процесс неадиабатичен; внешнее давление, если оно непостоянно; температуру системы в случае неизотермического процесса и т. д. По оси же ординат каждой диаграммы отложим один из признаков



Фиг. 5-2.

системы или какую-либо другую величину, интересующую нас, например: температуру окружающей среды, сообщенное системе количество тепла, внешнее давление.

Так, если процесс неизохорный, можно по осям абсцисс отложить изменяющийся объем системы (фиг. 5-2) (на этой фигуре изображено всего пять диаграмм, в действительности же число их может быть значительно больше); обозначения: V, p, t — объем, давление и температура системы; f — внешнее давление; Q — сообщенное системе тепло; τ — кинетическая энергия системы.

Однако, как будет показано в § 5-7, далеко не всякий процесс может быть изображен на диаграммах.

5-2. ПРЯМЫЕ, ЗАМЫКАЮЩИЕ И ОБРАЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1°. Обозначим через $\alpha_H, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{K-1}, \alpha_K$ последовательные состояния системы, в которой происходит какой-нибудь процесс HaK, т. е. будем полагать, что в этом процессе после начального состояния α_H в системе наступают одно за другим состояния $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{K-1}, \alpha_K$. Мы всегда можем считать лю-

бые два соседних состояния, например, α_H и α_1, α_3 и α_4 и т. д., или все соседние состояния как угодно близкими друг к другу.

После того как система пришла в конечное состояние α_K, попытаемся осуществить какой-нибудь процесс KbH, с тем чтобы вернуть систему в ее начальное состояние α_H. Этот процесс будем называть замыкающим. [Последовательность процессов HaK и KbH называется циклом (см. § 5-8).]

Согласно § 5-1 можно перевести систему из состояния α_K в состояние α_H весьма различными способами. Таким образом, после каждого процесса HaK можно осуществить сколько угодно замыкающих. Так, если предположить, что замыкающий процесс KbH должен состоять из двух частей: Kb и bH, то после изотермического расширения HaK могли бы в качестве частей Kb и bH замыкающего процесса быть приняты: изохора и изобара; изобара и изохора; изохора и адиабата; адиабата и изохора; изобара и адиабата; адиабата и изобара и т. д.

В дальнейшем процесс HaK будем называть прямым процессом или обозначать через $\alpha_H\alpha_K$, чтобы напомнить, что система проходит последовательно через состояния

$$\alpha_H, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{K-1}, \alpha_K.$$

В случае, если в замыкающем процессе KbH система проходит через состояния $\alpha_K, \alpha_{K-1}, \ldots, \alpha_2, \alpha_1, \alpha_H$, т. е. через состояния $\alpha_H, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{K-1}, \alpha_K$ прямого процесса, но в обратной последовательности, причем система вовсе не оказывается в каких-нибудь состояниях, отличных от состояний прямого процесса $\alpha_H, \ldots, \alpha_K$, будем замыкающий процесс называть обращенным и обозначать его буквами $\alpha_K\alpha_H$.

2°. Хотя систему можно вернуть в начальное состояние α_H посредством скольких угодно процессов, тем не менее после данного процесса HaK не всякий процесс может быть замыкающим. Иногда это очевидно; если, например, в процессе HaK объем изменяется и $V_K \neq V_H$, то замыкающий процесс, очевидно, не может быть изохорным. Но нас интересуют не такие случаи, а другие, вовсе не очевидные.

Так:

а) после быстротечного (следовательно, адиабатного) расширения нельзя вернуть газ к начальному состоянию посредством какого-либо адиабатного сжатия (это следует из второго начала);

б) после прямого процесса не всегда возможен обращенный.

Справедливость утверждения п. „б“ будет показана в § 5-3.

3°. По завершении замыкающего процесса, т. е. по возвращении системы в начальное состояние α_H, обычно в окружающей среде оказываются некоторые изменения по сравнению с тем, что было перед началом прямого процесса; таким образом, изменения, претерпеваемые средой в течение прямого процесса *HaK*, как правило, неполностью исчезают в течение замыкающего процесса *KbH*, а иногда даже усиливаются.

Характер этих изменений зависит от процессов *HaK* и *KbH*.

Для всей термодинамики имеет исключительно важное значение вопрос: возможно ли, чтобы по возвращении системы в начальное состояние после процессов *HaK* и *KbH* окружающая среда оказалась в точности такой, какой она была в момент начала процесса *HaK*?

Мы здесь займемся этим вопросом в том предположении, что замыкающий процесс *KbH* является обращенным, т. е. рассмотрим, может ли после процесса $\alpha_H\alpha_K$ и обращенного процесса $\alpha_K\alpha_H$ среда оказаться в точности такой же, какой она была в момент начала процесса $\alpha_H\alpha_K$.

Если бы процессы $\alpha_H\alpha_K$ и $\alpha_K\alpha_H$, удовлетворяющие этому условию, были осуществлены, то в обращенном процессе $\alpha_K\alpha_H$ постепенно уничтожались бы все изменения, вызванные прямым процессом $\alpha_H\alpha_K$ как в системе, так и в окружающей среде.

После процессов $\alpha_H\alpha_K$ и $\alpha_K\alpha_H$ в самой системе и окружающей среде все обстояло бы так, как будто этих процессов вовсе не было.

В случаях, когда замыкающий процесс может быть обращенным, будем ради краткости говорить, что прямой процесс, или процесс $\alpha_H\alpha_K$, допускает обращение. Когда по завершении обращенного процесса среда оказывается в точности такой, какой она была перед началом прямого процесса, будем говорить, что среда вернулась в свое прежнее состояние.

5-3. ПРИМЕРЫ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

1°. Покажем на примерах, что не всякий процесс $\alpha_H\alpha_K$ допускает обращение (т. е. не после всякого процесса $\alpha_H\alpha_K$ возможен обращенный процесс).

Предположим, что в цилиндре с поршнем происходит быстрое расширение газа от объема V_H до объема V_K и в положении K газ и поршень имеют заметную кинетическую энергию. Можно ли в этом положении непосредственно перейти от расширения газа к сжатию?

Здесь возможны два случая:

а) В положении K поршень встречает жесткое препятствие (например, массивную жесткую крышку цилиндра), практически пресекающее дальнейшее увеличение объема.

б) В положении K такого препятствия нет, и поэтому поршень может быть остановлен только после того, как он пройдет некоторый путь KD в направлении своего движения. На отрезке KD пути объем газа будет увеличиваться и, следовательно, газ пройдет через ряд состояний $\alpha_{K+1}, \ldots, \alpha_D$, отличных от состояний $\alpha_H, \ldots, \alpha_K$ прямого процесса.

В случае „а" по достижении поршнем положения K произойдет удар о препятствие; это вызовет мгновенное изменение направления движения, т. е. произойдет мгновенная замена расширения сжатием. Но, как и при всяком (неидеально упругом) ударе, часть кинетической энергии перейдет в теплоту, в газе возникнут колебательные движения; таким образом, хотя и начнется сжатие газа, но он и в этом случае должен пройти через ряд состояний, отличных от состояний $\alpha_H, \ldots, \alpha_K$ прямого процесса.

Из определения обращенного процесса, данного в § 5-2,1°, следует, что при наличии кинетической энергии прямой процесс — в обоих возможных случаях „а" и „б" — не допускает обращения. Таким образом, необходимым (но не всегда достаточным) условием осуществимости обращенного процесса является равенство нулю кинетической энергии в прямом процессе $\alpha_H \alpha_K$, т. е. бесконечная медленность изменения объема и других признаков.

2°. Другим примером процесса, не допускающего обращения, является расширение в пустоту (см. § 5-5, 3°б). В этом процессе ускоряющееся движение диафрагмы нарушает одинаковость давления: чем ближе к диафрагме, тем меньше давление.

Увеличение кинетической энергии и неодинаковость давления нарушают термическую однородность: в различных точках системы температуры оказываются различными.

Термическая однородность нарушается также при установлении теплового общения между средой и системой, когда температура последней значительно ниже температуры среды: как только начнется переход тепла, температура точек системы, расположенных ближе к среде, станет подниматься быстрее температуры точек, которые находятся дальше от среды, и температуры различных точек системы станут различными.

Нарушение однородности имеет место и при смешении двух газов, или двух жидкостей, происходящем с конечной скоростью, так как состав системы в различных точках становится при этом неодинаковым.

Подобно процессам, протекающим при наличии кинетической энергии, и по аналогичным причинам только что указанные процессы не допускают обращения.

Учитывая быстрое выравнивание температуры, давления и химического состава по устранении причин, их вызвавших, и пренебрегая бесконечно малой разностью значений каждого интенсивного признака в различных точках системы, мы видим, что возможно обращение только таких процессов, в которых изменения всех интенсивных признаков происходят бесконечно медленно.

Бесконечно медленное изменение всех интенсивных признаков означает, что части системы, бывшие однородными, бесконечно мало отклоняются от однородности в течение процесса.

Следовательно, допускают обращение такие процессы, которые вызывают только бесконечно малые нарушения однородности частей системы, бывших однородными перед началом процесса.

3°. Теперь рассмотрим пример процесса, допускающего обращение.

Предположим, что системе жидкость—пар, объем которой постоянен, тепло сообщается бесконечно медленно, и происходит изохорное бесконечно медленное повышение температуры от значения t_H до t_K.

Как мы знаем, число параметров этой системы равно трем. Приняв за параметры массу $m=\text{const}$, $V=\text{const}$ и температуру t, видим, что давление p, степень сухости x'' и другие признаки состояния должны оказаться однозначными функциями температуры и изменяться вместе с t. Поэтому если, доведя температуру от t_H до t_K, приступить к бесконечно медленному изохорному охлаждению системы, то она пройдет в обратном порядке через все состояния, имевшие место в прямом процессе $a_H a_K$. Следовательно, в этом случае обращение процесса $a_H a_K$ вполне возможно.

Только что рассмотренный пример представляется наипростейшим в том смысле, что имеется только один переменный параметр t. Но и случаи с большим числом переменных параметров могут быть сведены к этому.

Действительно, в каждом определенном, почти равновесном процессе изменения параметров должны быть вполне определенными, и поэтому изменениями одного из параметров вполне определяются изменения всех других.

Чтобы пояснить эту мысль на простом примере, рассмотрим идеальный газ, в котором совершается бесконечно медленное изотермическое изменение объема. Сначала примем за параметры $m=\text{const}$, V и t; при этом выборе имеется только один

переменный параметр. Если же за параметры принять m=const, p и V, то в этом бесконечно медленном изотермическом изменении объема будут два переменных параметра: p и V. Однако p и V связаны условием pV=const, т. е. p—функция V и изменения p вполне определяются изменениями V.

Итак, пусть x, y, z, ...—параметры произвольной системы, т. е. каждый из них может изменяться независимо от остальных. Как только в системе начнется определенный бесконечно медленный процесс, изменения y и z перестают быть независимыми от изменений x, т. е. в этом процессе нужно рассматривать y и z как определенные функции x:

$$y=f(x);\quad z=\varphi(x)\ldots$$

Вид функций $f(x)$ и $\varphi(x)$ зависит от процесса; можно сказать и наоборот: видом этих функций определяется процесс. Следовательно, и в том случае, когда число переменных параметров (x, y, z...) больше одного, бесконечно медленный прямой процесс $\alpha_H\alpha_K$ допускает обращение. Для этого необходимо, чтобы оказалось возможным после изменения x от x_H до x_K в прямом процессе осуществить изменение x в противоположном направлении от x_K до x_H и следить, чтобы y и z оставались теми же функциями $f(x)$ и $\varphi(x)$, какими они были в прямом процессе.

4°. Здесь полезно указать на одно обстоятельство, непосредственно вытекающее из определения обращенного процесса.

Когда процесс $\alpha_H\alpha_K$ допускает обращение, система может пройти через каждое из состояний α_H, α_1, α_2, ..., α_K дважды: раз — в прямом процессе $\alpha_H\alpha_K$, другой раз— в обращенном.

Обозначим через x'_a значение какой-нибудь величины x в состоянии α_a, через которое система проходит в прямом процессе, и пусть x''_a — значение величины x в том же состоянии α_a, через которое система проходит в обращенном процессе.

Так как значение какого-либо признака вполне определяется состоянием системы и совершенно от процесса не зависит, то, очевидно, $x'_a=x''_a$. Таким образом, для температуры, давления, объема системы и т. д. имеем:

$$t'_a=t''_a;\ p'_a=p''_a;\ V'_a=V''_a;\ldots$$

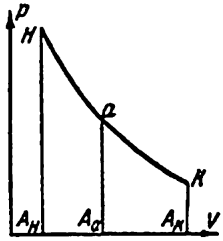
Отсюда, в частности, следует, что в любой координатной системе, по осям которой откладываются какие-нибудь признаки системы, линии прямого и обращенного процессов совпадают.

Рассмотрим диаграмму $p-V$ и пусть HaK — линия прямого процесса (фиг. 5-3); тогда KaH будет линией обращенного процесса. Отсюда легко вывести, что при переходе системы из начального состояния α_H в какое-либо другое α_a работа давления системы не зависит от того, проходит ли она через α_a в прямом или в обращенном процессе.

Действительно,

площ. $A_H HaA_a A_H$ = площ. $A_H HaKA_K A_H$ — площ. $A_a aKA_K A_a$.

Вспомнив, как выражается работа давления системы через площадь на диаграмме $p-V$, видим, что эти площади изображают соответственно работу давления системы: на участке $\alpha_H\alpha_a$ прямого процесса; в течение всего прямого процесса $\alpha_H\alpha_K$; на участке $\alpha_K\alpha_a$ обращенного процесса (чтобы убедиться в справедливости последней строки, необходимо иметь в виду знак минус при площади $A_a aKA_K A_a$).



Фиг. 5-3.

В частности, если система после прямого процесса возвратится в начальное состояние α_H, то работа давления системы будет равна нулю.

Эти существенные результаты справедливы и в том случае, если вместо работы давления системы рассматривается работа какой-нибудь внутренней обобщенной силы.

Если x не является признаком системы, то вообще $x'_a \neq x''_a$, и только при некоторых дополнительных условиях или особом характере величины x может иметь место равенство $x'_a = x''_a$.

Так, в случае внешнего давления f вообще $f'_a \neq f''_a$, и работа внешнего давления в прямом процессе не равна работе этого давления в обращенном процессе. Знак неравенства заменяется знаком равенства в одном очень важном частном случае, который будет рассмотрен ниже.

5-4. ИЗМЕНЕНИЯ В СРЕДЕ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ПРОЦЕССАМИ

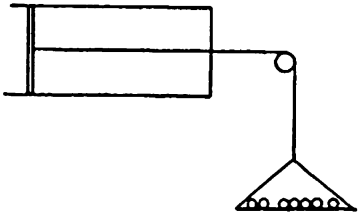
1°. Переходим к тем изменениям, которые могут иметь место в среде после прямого и обращенного процессов.

Прежде всего очевидно, что за окружающую среду мы принимаем совокупность тел, участвующих в процессах, происходящих в системе.

Некоторые из тел среды отдают системе или получают от нее теплоту. Обычно предполагают температуры этих тел постоянными, т. е. считают, что, отдавая или получая теплоту, каждое из тел среды сохраняет неизменной свою температуру. (В § 4-3, 3° было показано, что это вполне возможно.) При этом

для обеспечения обмена теплотой с системой, температура которой изменяется, нужно, чтобы в среде было по крайней мере два тела: температура одного должна быть не ниже наивысшей температуры системы, а другого — не выше наинизшей температуры системы.

Однако в среде, конечно, может быть не два, а сколько угодно тел различной температуры. Когда таких тел очень много, то, заменяя одно из них другим, можно достичь того, чтобы в течение всего процесса разность между температурами системы и тела, отдающего системе или получающего от нее теплоту, оставалась все время сколь угодно малой.



Фиг. 5-4.

2°. При изменении состояния системы обычно какая-нибудь внешняя сила совершает работу. Так как мы будем почти исключительно иметь дело с работой внешнего, в общем случае переменного давления, то рассмотрим здесь, как при наличии в среде тел, положение которых может изменяться, можно создать переменное внешнее давление.

Представим себе, например, что в среде имеется весьма большое число неподвижных гнезд, расположенных на различных уровнях; в гнездах содержатся грузики малого веса (дробинки, песчинки).

Если к поршню посредством нерастяжимой нити, перекинутой через блок, присоединена платформа (фиг. 5-4), то внешнее давление $f=\frac{F}{\sigma}$, где F—общий вес грузиков на платформе, а σ—площадь поршня. На уровне какого-нибудь гнезда мы можем переложить грузик или несколько грузиков с платформы в гнездо или, наоборот, с гнезда на платформу.

Таким образом, при достаточной близости уровней гнезд и малости веса грузиков можно создавать и постепенно изменять внешнее давление; оно будет совершать (внешнюю) работу при изменении положения поршня и связанной с ним платформы.

Аналогично этому при наличии в среде различных тел и возможности изменения их положения можно создать различного характера внешние силы, действующие на систему, изменять их величину и заставлять их совершать внешнюю работу.

Мы будем считать, что эти тела нисколько не связаны, положение каждого из них может быть изменено независимо от положений других.

Мы также будем считать независимыми друг от друга тела среды, получающие от системы или отдающие ей теплоту, т. е. будем предполагать, что эти тела среды не обмениваются теп-

лотой; этот обмен может иметь место только между системой и каждым из тел среды.

3°. Нет нужды в более подробном рассмотрении всех возможных особенностей среды. Сказанного вполне достаточно для понимания того, в чем могут состоять изменения среды. Среда изменится, если одно из ее тел получит от системы больше или меньше тепла, чем тепло, отданное этим телом системе. В частности, изменение среды будет иметь место, если система, получив от одного из тел среды теплоту, отдаст теплоту не этому же, а другому телу среды.

Среда должна считаться изменившейся, если в одном из гнезд число грузиков уменьшится, а в другом гнезде, расположенном на другом уровне, оно увеличится, т. е. если внешнее давление увеличится или уменьшится, и т. д.

Мы все время имели в виду возможные изменения среды после совершения прямого и замыкающего процессов. Но при этом сама система возвращается в свое прежнее состояние. Таким образом, рассматриваемые здесь изменения среды — это изменения, которые могут оказаться после того, как система вернулась к своему прежнему состоянию.

В частном случае, когда по возвращении системы после прямого и замыкающего процессов к прежнему состоянию в среде не окажется никаких изменений, мы ради краткости будем говорить, что среда вернулась к прежнему состоянию.

4°. Так как после прямого процесса можно осуществить сколько угодно замыкающих процессов, то вопрос о том, каково влияние прямого процесса на те изменения, которые окажутся в среде после возвращения системы к начальному состоянию, является недостаточно определенным.

Этот вопрос станет гораздо более определенным, если прямой процесс допускает обращение и замыкающий процесс является обращенным.

Мы рассмотрим следующий вопрос: возможны ли такие прямые процессы, чтобы после них и их обращения среда вернулась к своему прежнему состоянию?

Пусть система заключена в цилиндр с поршнем и, кроме внешнего давления, других внешних активных сил нет. Тогда на поршень будут действовать давление системы p и внешнее давление f и изменению dV объема соответствует работа

$$(p - f)\,dV.$$

Если между поршнем и стенками цилиндра имеется трение, то обозначим работу трения, соответствующую изменению объема на dV, через $d\omega$. Поэтому полная элементарная работа при изменении объема на dV будет:

$$DW = (p - f)\,dV + d\omega.$$

Величины, не являющиеся признаками системы, условимся обозначать одним штрихом в прямом процессе и двумя штрихами — в обращенном; например, DW', DW''; f', f''. Объем и давление системы, являющиеся признаками системы, будем, как обычно, писать без штрихов: V, p. Таким образом, если состояния α_i и α_j бесконечно близки, то полная элементарная работа при переходе от α_i к α_j в прямом процессе и от α_j к α_i в обращенном напишутся так:

$$DW'=(p-f')\,dV+d\omega';\ DW''=(p-f'')\,dV+d\omega''.$$

В выражениях для DW' и DW'' работа трения отрицательна, т. е. $d\omega'\leqslant 0$ и $d\omega''\leqslant 0$ (знак равенства относится к случаю, когда трения между поршнем и стенками цилиндра нет; знак $<$ — к случаю, когда трение существует).

Так как обращение допускают только процессы, в которых кинетическая энергия неизменно равна нулю, то

$$DW'=(p-f')\,dV'+d\omega'=0;$$
$$DW''=(p-f'')\,dV''+d\omega''=0.$$

Сложив эти два равенства и помня, что $dV''=-dV'$, получим:

$$(f''-f')\,dV'+d\omega=0,$$

где

$$d\omega=d\omega'+d\omega''\leqslant 0.$$

Отсюда следует:

$$(f''-f')\,dV'\geqslant 0. \qquad (5\text{-}1)$$

Пусть трения нет и $dV'\neq 0$ (т. е. процесс неизохорный); тогда

$$d\omega=0 \text{ и } (f''-f')\,dV'=0,$$

т. е.

$$f''-f'=0;\ f''=f'$$

в любом состоянии системы.

Но при отсутствии трения имеем:

$$DW'=(p-f')\,dV'=0,$$

и поэтому

$$p=f'.$$

Таким образом,

$$p=f'=f'', \qquad (5\text{-}2)$$

причем это справедливо для всех состояний, через которые проходит система в прямом и обращенном процессах. Таким образом, при отсутствии трения как в прямом процессе, допускающем обращение, так и в обращенном внешнее давление должно быть

равно давлению системы; поэтому, когда система вернется в начальное состояние, и внешнее давление окажется равным своему начальному значению. При наличии трения в (5-1) $(f''-f')$ и dV' должны быть одного знака (так как их произведение положительно).

Следовательно, когда система проходит через одно и то же состояние в прямом и обращенном процессах, давления среды должны быть различны, в частности, когда система вернется к начальному состоянию a_H, $f''_H \neq f'_H$, и поэтому среда оказывается изменившейся.

Рассмотрим еще случай неадиабатного прямого процесса, в течение которого система получает теплоту от окружающей среды, т. е. от одного из ее тел, имеющего температуру τ_1, превышающую температуры $t_H, t_1, \ldots, t_{K-1}, t_K$ системы, или от нескольких ее тел, температуры $\tau_H, \tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_K$ каждого из которых больше температуры системы в момент получения теплоты, т. е. $\tau_H > t_H$; $\tau_1 > t_1$; $\ldots$ $\tau_{K-1} > t$, $\tau_K > t_K$.

Предположим, что в обращенном процессе система будет отдавать тепло телам окружающей среды. Очевидно, что, например, при температуре t_l система может отдавать теплоту только тому телу среды, температура которого τ_l ниже t_l. Отсюда ясно, что тело с наиболее высокой температурой, отдавшее теплоту системе в прямом процессе, не может получать тепло от системы в обращенном процессе.

Это означает, что в неадиабатном процессе по возвращении системы (в результате прямого и обращенного процессов) в начальное состояние среда оказывается изменившейся.

5-5. ПОНЯТИЯ „ОБРАТИМОСТЬ“ И „НЕОБРАТИМОСТЬ“. ПРИМЕРЫ

1°. Кроме того, что процессы различаются по тому, какие признаки системы изменяются и какие не изменяются, весьма важно, как эти изменения происходят. С этой точки зрения все процессы подразделяются на обратимые и необратимые.

Определение. Процесс называется обратимым, если он допускает обращение, после которого среда возвращается к своему начальному состоянию.

Процессы, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми.

При буквальном понимании этого определения обратимых процессов вовсе не окажется. Поэтому обычно смягчают требования, содержащиеся в определении, т. е. вместо „допускает обращение“ принимают: „допускает процесс, бесконечно мало отклоняющийся от обращенного“, а вместо „возвращается к своему начальному состоянию“ принимают: „среда бесконечно близка к своему начальному состоянию“.

Действительно, обращение возможно, если кинетическая энергия системы равна нулю; но во всех процессах, изменяющих размеры и форму системы, она приобретает кинетическую энергию, хотя бы бесконечно малую. Следовательно, придерживаясь буквального понимания, мы должны были бы считать все такие процессы необратимыми.

Аналогичный пример имеем в неадиабатных процессах.

Предположим, что в неадиабатном процессе температура системы падает от t_H до t_K. Тогда, если на бесконечно малом участке $\alpha_H\alpha_1$ процесса система отдает теплоту тому телу среды, температура которого $\tau_H < t_H$, то на участке $\alpha_1\alpha_H$ обращенного процесса система должна получать теплоту от того тела среды, температура которого $\tau'_H > t_H$. Таким образом, после обращения неадиабатного процесса среда не может вернуться к своему начальному состоянию, и поэтому все такие процессы должны были бы считаться необратимыми.

Обозначим процесс, бесконечно мало отличающийся от обращенного процесса $\alpha_K\alpha_H$, через $\beta_K\beta_H$; тогда упомянутое выше смягченное определение обратимости можно выразить так:

[5-А] Процесс $\alpha_H\alpha_K$ называется обратимым, если после него возможен процесс $\beta_K\beta_H$, бесконечно близкий к обращенному, а по завершении процесса $\beta_K\beta_H$ среда и система окажутся бесконечно близкими к своему начальному состоянию.

Практически процесс принимается обратимым, если он таков, что в только что проведенном определении можно заменить слова „бесконечно близкий" и „бесконечно близкой" словами „очень близкий", „очень близкой".

2°. Во всем последующем будем пользоваться определением [5-А]. Из этого определения следует, что необратимым будет всякий процесс, в котором:

а) кинетическая энергия конечна (а не бесконечно мала и не равна нулю); действительно, в этом случае обращенный процесс неосуществим;

б) работа сил трения (или внутреннего трения) конечна (а не бесконечна мала и не равна нулю); действительно, при наличии трения среда после обращения не может вернуться к начальному состоянию; что касается внутреннего трения то его работа тоже всегда отрицательна, и это приводит к тем же последствиям, что и работа трения (доказательство этого опускается);

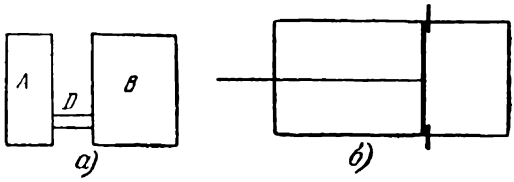
в) обмен теплотой между системой и средой происходит при конечной (а не бесконечно малой) разности температур системы и участвующего в обмене тела среды;

необратимыми будут также

г) неизохорные процессы, в которых разность $p - f$ давления системы и внешнего давления конечна (а не бесконечно мала и не равна нулю); это следует из того, что при наличии такой разности только трение может помешать возникновению конечной кинетической энергии (см. пп. „а" и „б");

д) процессы, в течение которых в системе циркулирует электрический ток конечной (а не бесконечно малой) величины.

Это следует из того, что и в прямом и в обращенном процессах (когда ток изменит направление) выделяется теплота. Поэтому после прямого и обращенного процессов среда не может вернуться к своему начальному состоянию.



Фиг. 5-5.

3°. Рассмотрим некоторые из необратимых процессов.

а) Переход тепла от одного тела к другому. При отличной от нуля разности температур двух тел, не изолированных термически друг от друга, теплота переходит от одного из них к другому (см. § 4-2).

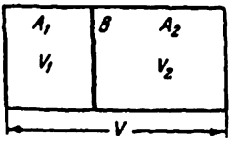
Этот необратимый процесс весьма распространен во вселенной. Одно небесное тело получает тепло от другого, в частности земной шар от солнца; на земном шаре тепло переходит от одного тела к другому; стены комнаты получают тепло от печи и т. д. Последствия этого процесса очень значительны.

б) „Расширение в пустоту". Этот процесс, о котором упомянуто в § 5-3, 2°, состоит в том, что система (например, газ) занимает новый участок пространства, до того бывший пустым. Так, например (фиг. 5-5, *а*), допустим, что сосуд A, в который заключена система (газ, система жидкость — пар и т. д.), может сообщаться посредством крана D с пустым сосудом B. По открытии крана система займет и сосуд B; ее объем увеличится от V_A до $V_A + V_B$.

Можно также представить систему заключенной между поршнем и левой крышкой цилиндра (фиг. 5-5, *б*), а правую часть цилиндра пустой. В отсутствие трения между стенками цилиндра и поршнем последний может быть удержан в состоянии покоя только посредством штифтиков. По удалении

штифтиков поршень, масса которого предполагается очень малой, под действием давления системы быстро переместится и упрется в правую крышку: система расширится в пустоту.

Этот процесс очень быстротечен, так как каким бы образом он ни осуществлялся (посредством открывания крана или удаления штифтиков, удерживающих поршень), ничто не препятствует расширению системы. Согласно же § 4-3,1° все быстротечные процессы — адиабатические. Если мы хотим этот процесс считать строго адиабатическим, то должны представить процесс мгновенным или же предположить, что сосуд, содержащий систему, помещен в адиабатную оболочку.



Фиг. 5-6.

В этом процессе внешняя работа равна нулю; действительно, ввиду того что в правой части цилиндра — пустота, внешнее давление на поршень равно нулю.

Таким образом, „расширение в пустоту" — это быстротечный, необратимый адиабатический процесс увеличения объема, происходящий без совершения внешней работы.

Необратимость этого процесса следует хотя бы из (5-2), так как внешнее давление $f=0$, а $p\neq 0$, и поэтому $p\neq f$.

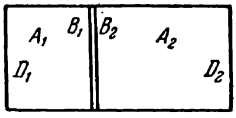
В § 14-5,3° будет доказано, что адиабатическое уменьшение объема системы без совершения внешней работы невозможно.

в) Смешение. Пусть в частях *1* и *2* цилиндра (или сосуда произвольной формы) находятся соответственно тела A_1 и A_2 (фиг. 5-6); причем оба тела находятся в одинаковом агрегатном состоянии (оба — жидкости или оба — газы). Части *1* и *2* отделены непроницаемой диафрагмой B.

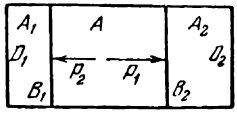
Если удалить B, то по прошествии некоторого времени система будет представлять однородную смесь A тел A_1 и A_2. (Случай, когда две жидкости образуют не одну, а две однородные смеси, отличающиеся друг от друга по составу, здесь не рассматривается; об этом см. § 21-1.) Объем V смеси равен сумме V_1+V_2 объемов смешиваемых тел; поэтому такое смешение может быть названо изохорным смешением посредством удаления диафрагмы; оно не сопровождается внешней работой (так как $V=\text{const}$). Рассмотрим процесс смешения подробнее. Предположим, что газы A_1 и A_2 отделены друг от друга двумя полупроницаемыми диафрагмами.

Полупроницаемой называется диафрагма, совершенно свободно пропускающая молекулы какого-либо тела и вовсе непроницаемая для всех других тел. Полупроницаемые диафрагмы существуют в природе и могут быть изготовлены искусственным образом.

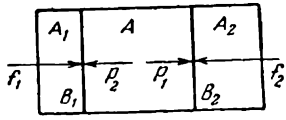
Пусть (фиг. 5-7) поршень B_1 вполне свободно пропускает A_1 и непроницаем для A_2, а B_2, наоборот, вполне свободно пропускает A_2 и вовсе не пропускает A_1. В начальном состоянии вплотную придвинутые друг к другу поршни B_1 и B_2 отделяют A_1 от A_2. Так как A_1 свободно проходит через B_1, B_1 не испытывает давления со стороны A_1; на B_1 давит только тело A_2; это давление обозначим p_2. Таким же образом B_2 испытывает только давление p_1 со стороны A_1. Если внешнее давление на эти поршни отсутствует, то B_1 под давлением p_2 и B_2 под давлением p_1 начнут перемещаться, приближаясь к крышкам цилиндра: B_1 — к D_1, а B_2 — к D_2. Очевидно, (фиг. 5-8), молекулы A_1 будут находиться между D_1 и B_2,



Фиг. 5-7.



Фиг. 5-8.



Фиг. 5-9.

молекулы A_2 — между D_2 и B_1 и, таким образом, в объеме между B_1 и B_2 будет находиться смесь тел A_1 и A_2. Поэтому, когда B_1 вплотную придвинется к D_1, а B_2 к D_2, вся система будет представлять собой однородную смесь A тел A_1 и A_2.

Смешение, произведенное таким образом, ничем не отличается от смешения, осуществленного удалением непроницаемой для вещества диафрагмы B (фиг. 5-6).

В обоих случаях внешняя работа равна нулю; поршень B_1 перемещается совершенно так же, как если бы газ A_2 расширился в пустоту, а B_2 — так, как если бы расширился в пустоту газ A_1. Как при расширении в пустоту, так и здесь внешнее давление равно нулю, и поэтому поршень испытывает давление только с одной стороны.

Такое смешение при отсутствии внешнего давления, конечно, является необратимым. Если же представить себе (фиг. 5-9), что внешние давления f_1 и f_2 на поршни B_1 и B_2 отличны от нуля и соответственно равны $f_1 = p_2$ и $f_2 = p_1$, то необходимое условие обратимости § 5-5,2° выполнено, и смешение может оказаться обратимым.

В самом деле, предположим, что разности $p_2 - f_1$ и $p_1 - f_2$ положительны и весьма малы; тогда поршни будут раздвигаться и количество смеси будет возрастать. Если же, наоборот, разности $p_2 - f_1$ и $p_1 - f_2$ отрицательны, т. е. $f_1 > p_2$ и $f_2 > p_1$, то поршни будут приближаться друг к другу, а масса смеси — уменьшаться.

Это означает, что тела A_1 и A_2 выделяются из смеси; когда же поршни, приближаясь, окажутся плотно прилегаю-

щими друг к другу, то смеси совсем не будет и тела A_1, A_2 будут полностью отделены друг от друга.

Заметим, что при наличии внешних давлений f_1 и f_2 на поршни B_1 и B_2 необходимое для образования смеси раздвижение поршней будет сопровождаться отрицательной внешней работой; таким образом, внешняя работа обратимого изохорного смешения (когда $f_1 = p_2$ и $f_2 = p_1$) неизбежно будет отрицательной.

г) Выше мы рассматривали смешение в предположении, что смешиваемые тела не вступают в реакцию. Если смешение сопряжено с химической реакцией, т. е. с образованием нового тела, то процесс возврата, очевидно, еще более осложняется.

Оставляя обсуждение затронутого вопроса до одной из последних глав (см. § 19-5), можно здесь только отметить, что в рассматриваемом случае условия обратимости, достаточные при смешении без реакции, могут оказаться только необходимыми, но уже недостаточными.

4°. Значение необратимых процессов исключительно велико по следующей причине. Если процесс *HaK* обратим, то в качестве замыкающего процесса можно выбрать обратимый же процесс *KaH*. Последовательность процессов *HaK* и *KaH* приведет и систему и окружающую среду в начальное состояние. Таким образом, обратимый процесс *HaK* может быть полностью нейтрализован обратимым же процессом *KaH*.

Если же процесс *HaK* необратим, то, если даже удастся вернуть систему в начальное состояние посредством некоторого процесса *KbH*, окружающая среда окажется в состоянии, отличном от начального. Таким образом, необратимые процессы оставляют в природе неизгладимые, неуничтожимые следы.

5-6. ОБРАТИМОСТЬ И РАВНОВЕСИЕ

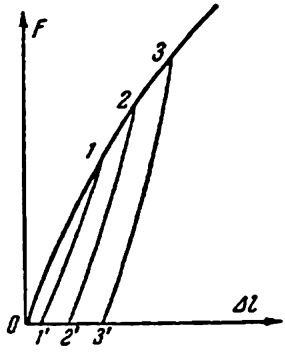
1°. Из сказанного в предыдущем параграфе видно, что обратимый процесс может протекать только в системе, которая находится в равновесии или бесконечно близка к равновесию.

Действительно, состояние, в котором кинетическая энергия постоянно равна нулю, является состоянием механического равновесия. Если же кинетическая энергия, изменяясь, остается все время бесконечно малой, то отклонения системы от состояния механического равновесия будут бесконечно малыми.

Одинаковость давления системы и внешнего давления также является условием равновесия, а при бесконечно малой разности этих давлений отклонение системы от равновесия бесконечно мало,

Таким же образом равенство температур системы и среды обеспечивает тепловое равновесие, бесконечно же малая разность этих температур вызывает только бесконечно малое отклонение от теплового равновесия.

Наконец, если бы у нас была возможность теперь же рассмотреть вопрос обратимости химических процессов, мы бы убедились, что для обратимости необходимо, чтобы имело место химическое равновесие или же чтобы отклонение от этого равновесия было бесконечно малым.



Фиг. 5-10.

Таким образом, обратимость процесса возможна только в равновесной системе.

2°. Однако равновесие — необходимое, но недостаточное условие обратимости. Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить, что при трении процесс неизбежно оказывается необратимым независимо от того, находится система в равновесии или нет. Рассмотрим еще раз пример, уже описанный в § 1-6,2°.

Мы можем приложенную к цилиндру растягивающую силу, начиная от нуля, увеличивать очень медленно, вполне постепенно, так чтобы эта сила и упругое сопротивление цилиндра были равны в каждый момент времени, а удлинение цилиндра (и изменение его объема) происходили чрезвычайно медленно. Тем не менее (фиг. 5-10), доведя растягивающую силу до некоторого значения и начав постепенно уменьшать ее, мы бы убедились, что линия возврата не совпадает с линией процесса удлинения цилиндра.

На фиг. 5-10: F — растягивающая сила; Δl — удлинение; *0123* — график растягивания; *11',22',33'*, — линии возврата.

Как вышеописанное, так и аналогичные явления (например, магнитный гистерезис) вызываются различными видами трения и делают процесс необратимым, даже при сохранении равновесия в системе в течение всего процесса.

> [5-Б]. Для обратимости процесса необходимо и достаточно, чтобы система была свободна от всех видов трения и находилась втечение всего процесса в состоянии равновесия или в состоянии, бесконечно близком к нему.

Следует заметить, что состояния неустойчивого равновесия практически не имеют места: в настоящем параграфе, как и вообще во всей книге, под словом равновесие подразумевается устойчивое равновесие.

3°. Процессы, в которых тепловое равновесие может не иметь места, а все остальные условия обратимости выполнены, мы будем называть механически обратимыми.

5-7. О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОБРАЖЕНИЯ ПРОЦЕССА НА ДИАГРАММЕ

Нам нужно выяснить, каждый ли процесс может быть изображен в любой системе координат. Разберем простой случай, когда в состоянии равновесия система однородна (т. е. значения какого-нибудь интенсивного признака z одинаковы во всех точках системы, см. § 1-1, 3°).

Пусть x и y — какие-нибудь экстенсивные признаки (например, V и m''), а z и u — интенсивные (например, t, p, химический состав, плотность ...). Каждому состоянию системы соответствуют вполне определенные значения x и y; поэтому любое состояние может быть изображено на диаграмме $y-x$ точкой, а любой процесс — линией.

Если неоднородность системы состоит в том, что интенсивный признак z имеет различные значения в ее различных точках, то состояние системы нельзя охарактеризовать одной точкой на диаграмме $z-x$ или $z-u$ и нельзя изобразить линией процесс в этой системе на такой диаграмме. Например, на диаграмме $t-V$ нельзя изобразить состояние термически неоднородной системы или какой-нибудь процесс в этой системе.

Исходя из определения процессов, допускающих обращение, и из § 5-3 заключаем, что только эти и обратимые процессы можно изобразить на любой диаграмме.

Процессы же, не допускающие обращения, могут быть изображены только на диаграммах $y-x$ и в общем случае не могут быть изображены на диаграммах $z-x$ и $z-u$. Нередко все же необратимые процессы изображаются линиями на любых диаграммах. Однако нужно помнить, что такие изображения условны. В предположении, что в начале и в конце процесса система равновесна и однородна, только начало и конец такой линии изображают действительные состояния, а остальные точки вовсе не характеризуют действительных состояний. Такими линиями нельзя пользоваться ни для каких вычислений или заключений.

Так, например, если давление p в различных точках системы различно, то линия, условно изображающая процесс на диаграмме $p-V$, не дает действительной зависимости между p и V и не может быть использована для определения $\int p dV$ в течение процесса.

Некоторый смысл имеет линия $V=\text{const}$ на диаграмме $p-V$, условно изображающая изохорный процесс, не допускающий обращения. Она напоминает о том, что в этом процессе как

работа давления системы, так и внешняя работа равны нулю. Аналогичный смысл могут иметь изображения не допускающих обращения процессов $x=\text{const}$ на диаграмме $z-x$, когда x — экстенсивный признак.

Нужно иметь в виду, что до сих пор мы широко пользовались только двумя экстенсивными признаками — объемом и массой. В гл. 6 и последующих мы познакомимся с рядом очень важных экстенсивных признаков, из которых к некоторым применимо последнее заключение.

5-8. НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСИЯ

1°. Знание условий устойчивости весьма важно как с практической, так и с теоретической точек зрения. Как увидим немного ниже, условия устойчивости выражаются посредством неравенств, устанавливающих знаки некоторых производных $\left(\text{например, } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0\right)$. Каждая такая производная связана простыми соотношениями с другими производными [например, соотношение $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = -1$ связывает производную $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t$ с производными $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v$]. Знание знака одной из производных позволяет делать заключения о знаках других производных.

Строгий вывод условий устойчивости равновесия, основанный на втором начале термодинамики, мог бы быть дан лишь в конце книги.

Излагаемый здесь вывод не связан с основными положениями термодинамики и поэтому не строг, приводит к неполному выражению условий устойчивости. Оправданием его является простота, а также то, что он может быть изложен в начале книги и позволяет пользоваться условиями устойчивости на всем протяжении книги, а не только в конце ее.

2°. Рассмотрим заключенную в цилиндр с поршнем систему, находящуюся в устойчивом равновесии Предположим, что ни трения между стенками цилиндра и поршнем, ни внутреннего трения нет. В этом случае для равновесия необходимо равенство давлений p системы и внешнего f: $p=f$.

До тех пор, пока это равенство имеет место, покоящийся поршень не придет в движение. Поэтому при $f=\text{const}$ изменение объема системы может быть вызвано только изменением давления p. Одновременно с изменением p начнется и изменение объема V. Но мы предположим, что объем начнет изменяться только после того, как давление изменилось на dp.

При этом предположении приращение давления от p до $p+dp$ будет происходить при постоянном объеме; когда же давление достигнет значения $p+dp$, начнется изменение V при $f=\text{const}$.

Очевидно, если $p+dp>f$, т. е. $dp>0$, то объем будет увеличиваться ($dV>0$); если же $p+dp<f$, т. е. $dp<0$, то объем будет уменьшаться ($dV<0$).

Таким образом, dp и dV должны иметь один и тот же знак и поэтому $dp:dV>0$.

Само приращение давления на dp может быть вызвано сообщением системе элементарного количества тепла $D'Q$. (Например, если при постоянном объеме сообщить газу тепло, то это повысит его температуру, вследствие чего должно увеличиться и его давление.) Это изменение давления может быть выражено так:

$$d_v p=\left(\frac{dp}{DQ}\right)_v D_v Q, \tag{5-3}$$

где индекс v указывает на то, что приращение давления на dp происходит при постоянном объеме, а $D_v Q=D'Q$.

Сообщим системе еще количество тепла $D''Q$. Если знак $D''Q$ противоположен знаку $D'Q$, то давление, достигшее значения $p+dp$, уменьшится и изменения объема не произойдет; если знаки $D'Q$ и $D''Q$ одинаковы, всегда можно подобрать величину $D''Q$ так, чтобы при изменении объема на dV давление $p+dp$ оставалось постоянным. Обозначив это значение через $D_{p+dp}Q$, можем dV выразить аналогично (5-3):

$$d_{p+dp}V=\left(\frac{dV}{DQ}\right)_{p+dp} D_{p+dp}Q.$$

Ввиду бесконечной малости приращения давления dp можно вместо этого тождества воспользоваться тождеством

$$d_p V=\left(\frac{dV}{DQ}\right)_p D_p Q, \tag{5-4}$$

где значок p означает „при постоянном давлении".

Мы при этом предполагаем, что знаки $d_p V$ и $D_p Q$ такие же, как и $d_{p+dp}V$ и $D_{p+dp}Q$.

(5-3) и (5-4) дают:

$$\frac{d_p V}{d_v p}=\left(\frac{dV}{DQ}\right)_p D_p Q:\left[\left(\frac{dp}{DQ}\right)_v D_v Q\right]>0. \tag{5-5}$$

Но так как $D_p Q$ и $D_v Q$ имеют один и тот же знак, то

$$\left(\frac{dV}{DQ}\right)_p:\left(\frac{dp}{DQ}\right)_v=\left(\frac{dV}{DQ}\right)_p\cdot\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v>0. \tag{5-6}$$

Сравнив (5-6) с соотношением типа (1-8):

$$\left(\frac{dV}{DQ}\right)_p\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{DQ=0}=-1,$$

получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{DQ=0}<0.$$

При $DQ=0$ процесс является адиабатным. Кроме того, трение отсутствует. Адиабатные процессы, если они равновесные, при отсутствии трения являются обратимыми; будем обозначать их индексами s (см. [5-Б]). Таким образом, полученное выше неравенство можно написать так:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s<0 \text{ или } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s<0. \qquad (5\text{-}7)$$

3°. Здесь нужно еще остановиться на том, имеем ли мы право пользоваться соотношением типа (1-8):

$$\left(\frac{dV}{DQ}\right)_p\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{DQ=0}=-1.$$

Чтобы ответить на этот вопрос, представим себе, что параметры x, y системы имеют значения x_1, y_1 в начальном состоянии и значения x_2, y_2 — в конечном; остальные же параметры не изменяются при переходе из состояния *1* в состояние *2*.

Изменения x_2-x_1 и y_2-y_1 параметров x и y могут быть осуществлены весьма различными способами, например:

а) быстрым и одновременным изменением значений x и y от x_1 и y_1 до x_2 и y_2;

б) одновременным обратимым изменением x и y от x_1 и y_1 до x_2 и y_2;

в) обратимым изменением x от x_1 до x_2 при постоянном y и последующим (тоже обратимым) изменением y от y_1 до y_2 при постоянном $x=x_2$.

Как уже сказано (§ 4-3,2°), теплота, которую нужно сообщить для изменения параметров x и y от x_1 и y_1 до x_2 и y_2, зависит не только от системы и приращений x_2-x_1 и y_2-y_1, но и от всех особенностей процесса. Следовательно, в случаях „а", „б" и „в" количества теплоты будут различными (достаточно, например, вспомнить, что все быстротечные процессы адиабатны; процессы же, медленно протекающие, могут быть адиабатными только тогда, если система заключена в адиабатную оболочку или если температура системы и среды одинакова).

Однако (строгое доказательство см. § 7-2) если приращения x_2-x_1 и y_2-y_1 бесконечно малы и процесс обратим, то бесконечно малое количество теплоты DQ при одновременном

изменении параметров x и y на dx и dy равно сумме бесконечно малых теплот изменения x на dx при $y=\text{const}$ и y на dy при $x=\text{const}$.

Таким образом, если за параметры x и y приняты температура t и объем V, то при наличии перечисленных условий имеем по (4-7) и (4-11)

$$DQ=C_v dt+l dV,$$

где

$$C_v=\left(\frac{DQ}{dt}\right)_v;\quad l=\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t,$$

причем C_v и l не зависят от dt и dV. В этом случае согласно (1-8)

$$\left(\frac{dt}{DQ}\right)_v\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{DQ=0}=-1. \tag{5-8}$$

4°. В выводе неравенства (5-7) весьма существенную роль играет тождество знаков $D'Q$ и $D''Q$. Действительно, (5-7) получено из (5-6), а это последнее из (5-5) при условии, что $D'Q$ и $D''Q$ имеют одинаковые знаки. Поэтому важно выяснить, всегда ли можно удовлетворить этому условию.

Если бы равновесие системы было неустойчивым, сообщение тепла $D'Q>0$ могло бы вызвать, например, весьма быстрое повышение температуры системы (как это имеет место при воспламенении горючих смесей), и тогда система стала бы отдавать тепло окружающей среде, т. е. $D''Q<0$, и $D'Q:D''Q<0$. В этом случае, повторив снова прежние рассуждения, мы бы получили из $\left(\frac{dp}{DQ}\right)_v\left(\frac{DQ}{\partial V}\right)_p<0$, а отсюда неравенство

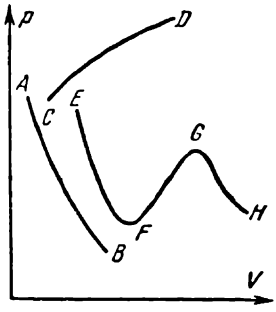
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_a>0,$$

выражающее неустойчивость равновесия.

При устойчивости же равновесия элементарные количества тепла $D'Q$ и $D''Q$ вызовут только бесконечно малые изменения признаков системы и всегда можно так осуществить процесс, чтобы знаки $D'Q$ и $D'Q$ были одинаковы; для этого только необходимо, чтобы в течение всего времени, которое требуется для сообщения системе тепла $D'Q+D''Q$, разность температур системы и среды не меняла знака. Поэтому и неравенство (5-7) может быть справедливым только для систем, находящихся в состоянии устойчивого равновесия. Это неравенство можно высказать так:

[5-B] Обратимый адиабатный процесс, возникший в системе, находившейся в состоянии устойчивого равновесия, изменяет давление и объем, причем эти изменения всегда противоположны по знаку.

Это означает, что на диаграмме $p—V$ обратимая адиабата любой системы, находящейся в устойчивом равнозесии, спускается слева направо. Очевидно, каждая точка адиабаты представляет собой состояние системы; поэтому из сказанного вытекает следующее:



Фиг. 5-11.

[5-Г] Для того чтобы в каждом из состояний, изображаемых точками обратимой адиабаты, система могла быть в устойчивом равновесии, адиабата должна на диаграмме $p—V$ спускаться слева направо.

Например, адиабата AB (фиг. 5-11) удовлетворяет условию устойчивости; адиабата CD не удовлетворяет этому условию.

В состояниях, изображаемых точками участков EF и GH адиабаты $EFGH$, устойчивое равновесие возможно, а в состояниях, изображаемых точками участка FG, оно невозможно.

5-9. НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСИЯ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1° Перейдем к выводу других условий устойчивости равновесия. Для этого снова рассмотрим произвольную систему, находящуюся в устойчивом равновесии. Предположим, что система отделена от окружающей среды оболочкой, идеально проводящей теплоту; в этом случае равновесие возможно только, если температура t системы равна температуре τ среды.

Мы считаем температуру среды постоянной; поэтому разность $t—\tau$ может стать отличной от нуля только при изменении температуры системы. Будем изменять объем V системы так, чтобы это изменение в начале было адиабатным и температура поднялась на величину dt. Пусть переход тепла (от среды к системе или наоборот) начнется только после того, как температура системы изменится на dt. Вследствие возникшего перехода тепла всегда можно установить такую скорость этого перехода, что температура $t+dt$ системы дальше изменяться не будет, т. е. процесс станет изотермическим.

Итак, при температуре $t=\tau$ начнем увеличение объема системы; этот процесс будет вначале адиабатным. Если приращению $d'V$ объема соответствует приращение dt температуры, можем написать:

$$dt=d_s t=\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s d'V. \qquad (5\text{-}9)$$

Здесь индекс s указывает на адиабатность процесса.

Увеличим объем еще на $d''_t V$; при этом, как выше было отмечено, температура $t'=t+dt$ будет неизменной, а теплоту этого процесса мы обозначим через $D_{t''}Q$. Очевидно,

$$D_{t''}Q=\left(\frac{DQ}{dV}\right)_{t''} d''_t V. \tag{5-10}$$

Так же очевидно, что если $dt<0$ (т. е. при увеличении объема на $d'V$ температура системы понизилась), то тепло будет переходить от среды к системе, т. е. $D_{t''}Q>0$; если же $dt>0$, то $D_{t''}Q<0$. Таким образом, $\frac{d_t Q}{d_s t}<0$ или, если воспользоваться (5-9) и (5-10), то

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s \frac{d''_t V}{d'_s V}<0.$$

В этом неравенстве $d'_s V>0$, $d''_t V>0$, и поэтому $d''_t V : d'_s V>0$; кроме того, t' может быть заменено t, так как t' и t отличаются друг от друга на бесконечно малую величину dt. Поэтому из предыдущего неравенства следует другое, совершенно общее:

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s<0. \tag{5-11}$$

Сравнив (5-11) с соотношением (5-8):

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s \left(\frac{dt}{DQ}\right)_v=-1, \tag{5-12}$$

находим:

$$\left(\frac{dt}{DQ}\right)_v>0$$

или, так как $\left(\frac{DQ}{dt}\right)_v=C_v$:

$$C_v>0. \tag{5-13}$$

Неравенство (5-13) должно быть всегда справедливым при устойчивости равновесия системы и может быть выражено так.

в любой системе, находящейся в устойчивом равновесии, теплоемкость C_v при постоянном объеме положительна.

Здесь уместно обратить внимание на следующее: в § 4-1, 4° указано, что при наличии совокупности условий α сообщение телу положительного тепла повышает температуру, т. е. $dt>0$ при $DQ>0$; поэтому при наличии условий α теплоемкость системы положительна ($C_\alpha>0$). Может показаться, что это неравенство эквивалентно (5-13), т. е. (5-13) не содержит ни-

чего нового. Но это не так: условия α включают в себя и постоянство состава, а при $V=\text{const}$ состав может изменяться; это, например, имеет место в системе жидкость—пар. Таким образом, условие $V=\text{const}$ является более широким, чем совокупность условий α, и положение (5-13) вовсе не эквивалентно неравенству $C_a>0$.

2°. Если вместо изменений объема на $d'V$ и $d''V$ изменять давление системы на $d'p$ и $d''p$ так, чтобы $d'p$ и $d''p$ имели один знак, то вместо (5-11) получим:

$$\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s<0. \tag{5-14}$$

Совместное рассмотрение этого неравенства с соотношением типа (5-8):

$$\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s\left(\frac{dt}{DQ}\right)_p=-1$$

приводит к результату

$$C_p>0, \tag{5-15}$$

означающему, что в любой системе, находящейся в устойчивом равновесии, теплоемкость C_p при постоянном давлении положительна.

В § 5-8, 4° было объяснено, что общность условий устойчивости (5-7) основана на том, что $D'Q$ и $D''Q$ всегда могут иметь одинаковый знак.

При устойчивости равновесия знаки изменений d'_sV, d''_tV и d'_sp, d''_tp зависят от нашего усмотрения; следовательно, всегда можно считать, что d'_sV и d''_tV имеют один знак и их отношение $d'_sV:d''_tV>0$; таким же образом всегда можно считать, что отношение $d'_sp:d''_tp$ положительно. Отсюда следует, что условия устойчивости (5-13) и (5-14) тоже обладают полной общностью, т. е. справедливы для всех систем, находящихся в состоянии устойчивого равновесия.

3°. Мы можем вывести еще одно условие устойчивости. Пусть соотношения

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p:\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s\left(\frac{dp}{DQ}\right)_v=-1;\quad\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v=-1 \tag{5-16}$$

относятся к одному состоянию одной и той же системы; тогда

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p:\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{DQ}{dt}\right)_p=C_p;\quad\left(\frac{dp}{DQ}\right)_v:\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v=\frac{1}{C_v}.$$

Поэтому, разделив первое из соотношений (5-16) на второе, получим:

$$\frac{C_p}{C_v}\cdot\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s : \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t\right] = 1. \qquad (5\text{-}17)$$

Но в устойчивом равновесии по (5-13) и (5-15) $C_p : C_v > 0$; по (5-7)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s < 0.$$

Следовательно, из (5-17) вытекает, что при постоянной температуре необходимым условием устойчивости равновесия является

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t < 0 \text{ или } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0. \qquad (5\text{-}18)$$

В гл. 2 мы видели, что в системе жидкость — пар p изотерма совпадает с изобарой, т. е. изображается отрезком прямой, параллельной оси OV, и поэтому $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$. Однако система жидкость — пар находится относительно изотермического изменения объема не в устойчивом, а в безразличном равновесии (см. § 2-6, 2°). Поэтому то обстоятельство, что в системе жидкость — пар $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$, нисколько не противоречит результату (5-18).

Из (5-18) вытекают два важных заключения:

[5-Д] Изотермический процесс в системе, находившейся в состоянии устойчивого равновесия, изменяет давление и объем; эти изменения противоположны по знаку.

[5-Е] Для того чтобы в каждом из состояний, изображаемых точками изотермы, система могла быть в устойчивом равновесии, изотерма должна на диаграмме $p - V$ спускаться слева направо.

Последнее заключение подтверждается ходом изотерм системы жидкость — пар: на спускающихся участках A_1A' и $A''A$ изотермы или $A_1A'a_1$ и $a_2A''A$ (фиг. 2-12) система находится в устойчивом равновесии; на участке $A'dA''$ равновесие безразличное, а на участке a_1aa_2 состояние системы неустойчиво, как это было объяснено в § 2-2.

4°. Еще несколько замечаний.

Так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = 1 : \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = 1 : \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p,$$

то из (5-17) и (5-16) следует:

[5-Ж]. В состояниях устойчивого равновесия системы частные производные $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ [и $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v$, $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p$] всегда имеют одинаковый знак.

Если в обратимом адиабатном процессе температура изменяется, то по правилу цепного дифференцирования

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s : \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s .$$

Поэтому условие устойчивости (5-7) приводит к следующему результату:

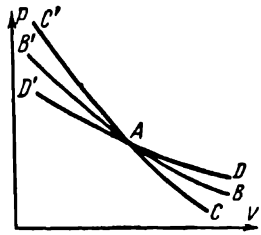
$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s : \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s < 0.$$

Таким образом, в состояниях устойчивого равновесия системы производные

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$$

имеют различные знаки.

Как мы видели, (5-18) получается из (5-7), (5-13) и (5-15); в гл. 7 будет показано, что (5-15) вытекает из (5-13). Таким образом, из четырех условий устойчивости независимыми являются только два.



Фиг. 5-12.

Наконец, следует обратить внимание на то, что согласно предыдущему на диаграмме $p - V$ и изотерма и адиабата спускаются слева направо. Но полученные нами неравенства не дают никаких указаний на то, которая из этих кривых оказывается более крутой.

Так, например (фиг. 5-12), если A — состояние устойчивого равновесия и $B'AB$ — изотерма, то мы не знаем, расположится ли адиабата как линия $C'AC$ или как линия $D'AD$.

5-10. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОБРАТИМОЙ АДИАБАТЫ

1°. От взаимного расположения обратимой адиабаты и изотермы зависит очень многое. В качестве примера рассмотрим случай, когда обратимая адиабата $B'AB$ круче изотермы $C'AC$ (фиг. 5-13). Исследование возможности или невозможности обратного случая, когда изотерма оказалась бы круче обратимой адиабаты, будет дано позднее (в § 12-7, 2°).

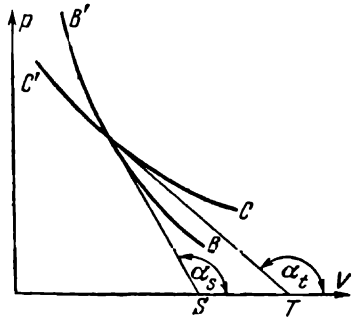
Прежде всего вследствие большей крутизны адиабаты должно быть:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 1. \tag{5-19}$$

Действительно, пусть AS и AT — касательные к обратимым адиабате и изотерме в точке A, а α_s и α_t — углы, образованные этими касательными с осью OV; тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = \operatorname{tg}\alpha_s < 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = \operatorname{tg}\alpha_t.$$

Углы α_s и α_t — тупые; кроме того, вследствие большей крутизны адиабаты $\alpha_t > \alpha_s$; следовательно, $|\operatorname{tg}\alpha_s| > |\operatorname{tg}\alpha_t|$, и поэтому



Фиг. 5-13.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = \operatorname{tg}\alpha_s : \operatorname{tg}\alpha_t > 1.$$

Это и есть (5-19).

Величину

$$\gamma_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$$

мы назвали коэффициентом изотермической сжимаемости (1-6). Таким же образом величина

$$\gamma_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s \tag{5-20}$$

называется коэффициентом обратимо-адиабатной сжимаемости.

Так как

$$\frac{\partial V}{\partial p} = 1 : \frac{\partial p}{\partial V},$$

то из (5-19) следует:

$$0 < \gamma_s : \gamma_t < 1, \tag{5-21}$$

т. е. в одном и том же состоянии коэффициент обратимо-адиабатической сжимаемости меньше коэффициента изотермической сжимаемости.

2°. Пусть (фиг. 5-14) точки A и B обратимой адиабаты ABB' бесконечно близки друг к другу и при переходе от A к B приращения объема, давления и температуры системы будут $d_s V$, $d_s p$, $d_s t$.

Производная

$$\frac{d_s t}{d_s V} = \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s$$

показывает, насколько изменяется температура при обратимо-адиабатическом изменении на единицу объема. Аналогичный смысл имеет и производная $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$.

Чаще рассматриваются производные

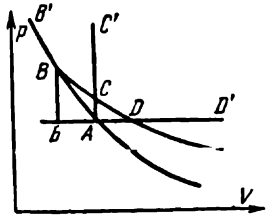
$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s = 1 : \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s = 1 : \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s.$$

Согласно тому, что сказано в § 5-9, 4°, знаки производных

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$$

должны быть всегда различными.

3°. Чтобы связать знаки этих производных со знаками других, проведем из точки B изотерму BCD, а из точки A — изохору ACC' и изобару ADD', причем будем рассматривать бесконечно малые участки последних — AC и AD, расположенные между адиабатой и изотермой.



Фиг. 5-14.

Точки A, b, B, C, D бесконечно близки друг к другу.

Тогда

$$d_s V = V_B - V_A = Ab < 0;$$
$$d_s p = p_B - p_A = bB > 0;$$
$$d_s t = t_B - t_A$$

— элементарные приращения объема, давления и температуры при переходе от A к B. Таким же образом

$$d_v p = p_C - p_A \text{ и } d_v t = t_C - t_A$$

— элементарные приращения давления и температуры при переходе от A к C (по изохоре ACC'), а

$$d_p V = V_D - V_A = AD > 0;\ d_p t = t_D - t_A$$

— элементарные приращения объема и температуры при переходе от A к D (по изобаре ADD').

Так как BCD — изотерма, то

$$t_B = t_C = t_D, \text{ и поэтому } d_s t = d_p t = d_v t;$$

у нас $d_s V < 0$; $d_p V > 0$, и поэтому, как уже сказано, производные

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$$

должны иметь различные знаки. Производные же

$$\frac{d_s p}{d_s t} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s \text{ и } \frac{d_v p}{d_v t} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

имеют одинаковые знаки ввиду тождества знаков

$$d_s p = bB \text{ и } d_v p = AC.$$

При этом $bB > 0$, $AC > 0$ и $bB > AC$; поэтому

$$\left|\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v\right|.$$

Это можно выразить неравенством

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s : \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 1.$$

Чтобы резюмировать полученные результаты, напомним, что в состоянии устойчивого равновесия частные производные $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ имеют один знак, в подавляющем числе случаев положительный (эти производные отрицательны, например, в случае чистой воды между 0 и 4° С).

[5-3]. В одном и том же состоянии устойчивого равновесия системы знаки производных

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$$

совпадают; знак производной $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$ отличен от знака этих трех производных и в подавляющем числе случаев оказывается отрицательным; абсолютное значение производной $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$ больше абсолютного значения производной $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$.

Это справедливо в предположении, что на диаграмме обратимая адиабата круче изотермы.

В дальнейшем мы увидим (§ 10-5, 2° и 8-6, 2°), что в случае идеального газа и системы жидкость — пар обратимая адиабата круче изотермы, и поэтому сделанный вывод вполне применим к ним. В идеальном газе $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0$; в системе жидкость — пар $p = \varphi(t)$ (т. е. p зависит только от t), ввиду чего

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{dp}{dt} = \varphi(t). \qquad (5\text{-}22)$$

Следовательно, в обеих этих системах $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s < 0$, т. е. обратимо-адиабатическое расширение вызывает понижение температуры. В идеальном газе $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s > \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, т. е. если изохорное и обратимо-адиабатическое повышения температуры начинаются в одном и том же состоянии идеального газа, то одинаковому повышению температуры соответствует в обратимо-адиабатическом процессе большее увеличение давления, чем в изохорном.

В случае чистой воды при изобарном увеличении температуры от 0 до 4° С плотность увеличивается, т. е. объем уменьшается; поэтому $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p < 0$ и согласно [5-Ж] $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0$, а по [5-З]

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s > 0; \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s < 0.$$

Это означает, что обратимо-адиабатическое сжатие воды между 0 и 4° С вызывает понижение температуры и большее увеличение давления, чем такое же понижение температуры в изохорном процессе.

По (5-22) $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ в системе жидкость — пар; по [5-З] же при устоичивости равновесия

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s > \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v.$$

Это расхождение объясняется, тем, что система жидкость—пар находится в безразличном равновесии относительно изотермического изменения объема и производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$.

5-11. ОБ ОДНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ

1°. В последующем нам придется нередко пользоваться одной простой математической зависимостью; ниже дается ее вывод.

Пусть даны два выражения:

$$Dz = ADx + BDy, \tag{5-23}$$
$$D\omega = aDx + bDy, \tag{5-24}$$

в которых аналогично § 1-5 Dx и Dy — любые независимые бесконечно малые, в частности, Dx и Dy могут быть дифференциалами dx и dy независимых признаков x и y системы; Dz и $D\omega$ могут означать любые бесконечно малые величины (например, $Dz = DQ$; $Dz = dV$; $D\omega = dp$; $D\omega = DW_e$), т. е. Dz

и $D\omega$ могут быть как дифференциалами каких-либо признаков системы, так и бесконечно малыми количествами теплоты и работы и т. д., а A, B, a, b — какие-либо переменные или постоянные величины, независимые от Dx, Dy. В частности, они могут быть функциями признаков x и y. При условии, что $D\omega = 0$, из (5-24) получим:

$$(Dy)_{D\omega=0} = -\frac{a}{b}(Dx)_{D\omega=0}, \tag{5-25}$$

или

$$\left(\frac{Dy}{Dx}\right)_{D\omega=0} = -\frac{a}{b}; \tag{5-26}$$

(5-23) и (5-25) дают:

$$(Dz)_{D\omega=0} = \left[A + B\left(-\frac{a}{b}\right)\right](Dx)_{D\omega=0}.$$

Разделив обе части на $(Dx)_{D\omega=0}$, согласно (5-26) имеем:

$$\left(\frac{Dz}{Dx}\right)_{D\omega=0} = \left(\frac{Dz}{Dx}\right)_{Dy=0} + \left(\frac{Dz}{Dy}\right)_{Dx=0}\left(\frac{Dy}{Dx}\right)_{D\omega=0}. \tag{5-27}$$

Это и есть та зависимость, которую нам нужно было вывести.

В том случае, когда $D\omega$, Dz, Dy и Dx — дифференциалы каких-либо признаков системы, можно условия

$$D\omega = 0; \quad Dx = 0; \quad Dy = 0$$

выразить и так:

$$\omega = \text{const}; \quad x = \text{const}; \quad y = \text{const};$$

при этом (5-27) примет вид:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\omega} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\omega}. \tag{5-28}$$

Зависимости (5-27) и (5-28) нередко непосредственно приводят к очень важным заключениям. Иногда оказывается более удобным их несколько видоизменить.

Так, например, разделив обе части (5-28) на $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, получим:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\omega} : \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} = 1 + \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\omega}}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}}.$$

Но из соотношения (1-7)

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y=-1$$

следует:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x:\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z.$$

Поэтому предыдущее равенство может быть переписано так:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega:\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=1-\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega:\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

или в более симметричном, легко запоминаемом виде:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega:\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega:\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=1. \tag{5-29}$$

Чтобы запомнить это соотношение, нужно только обратить внимание на то, что если переставить z и y, то из первого слагаемого левой части получится второе.

Заменив на основании (1-7) $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ через $-\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$, получаем из (5-28):

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega-\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]. \tag{5-28'}$$

2°. В качестве примера применения (5-29) разберем следующий вопрос. Пусть $z=p$; $x=t$; $y=V$; $D\omega=DQ$; тогда процесс, в котором $D\omega=0$, будет адиабатным; предполагая этот адиабатный процесс обратимым и обозначая индексом s, имеем по (5-29):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s:\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v+\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s:\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=1. \tag{5-29'}$$

Но согласно [5-3] во всякой однородной системе (жидкость, газ) $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$ должны быть всегда разных знаков, и поэтому

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s:\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p<0,$$

а по (5-29')

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s:\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v>1.$$

Таким образом, мы пришли к одному из результатов [5-3], справедливому для всякой однородной системы.

В (неоднородной) системе жидкость — пар $p=\varphi(t)$, и поэтому по (5-22)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s=\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v=\frac{dp}{dt}=\varphi'(t),$$

а $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=\infty$ (так как при $p=\text{const}$ $dt=0$, а $dV\neq 0$).

Таким же образом, в случае системы жидкость — пар

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s:\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v=1;\ \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s:\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=0,$$

что находится в полном согласии с (5-29′).

5-12. ЦИКЛЫ

1°. Циклом называется такая последовательность процессов, в результате которой система возвращается в начальное состояние.

Так как состояние — это совокупность всех признаков и оно вполне определяется параметрами, то после совершения цикла каждый признак, каждый параметр приходит к своему начальному значению; если, например, V, p, t — объем, давление и температура в конце цикла, а V_1, p_1, t_1 — значения этих же величин в начале, то

$$V=V_1;\quad p=p_1;\quad t=t_1.$$

Таким образом, в любой системе координат yox, zox, zoy (где x, y, z, u — признаки системы: x, y — экстенсивные, а z, u — интенсивные), в которой все участки (процессы) цикла могут быть изображены, цикл изобразится замкнутой линией. Эта замкнутая линия называется контуром цикла.

Величины, которые не являются признаками системы (например, внешнее давление f, температура среды и т. д.), могут по совершении цикла не вернуться к своим начальным значениям.

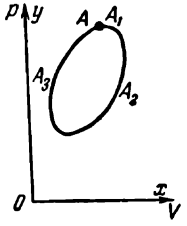
Так, например, в начале цикла $A_1A_2A_3A$ (фиг. 5-15) внешнее давление f может быть равным нулю, а в конце $f=p=p_1$ (т. е. в конце цикла внешнее давление f равно давлению p_1 системы в начале цикла). Во всех тех случаях, когда на одной из осей откладывается величина, не являющаяся признаком системы, линия, изображающая цикл, может оказаться незамкнутой.

Например, на диаграмме $V-f$ (фиг. 5-16) начальная и конечная точки A_1 и A цикла не совпадают, так как $f\neq f_1$, но ввиду того что $V=V_1=Oa$, прямая A_1A, соединяющая начало и конец линии A_1A_2A, изображающей цикл на диаграмме $V-f$, будет параллельной оси Of.

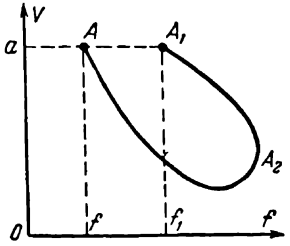
2°. Цикл, на каком-либо (конечном или бесконечно малом) участке которого процесс необратим, является необратимым.

При отсутствии необратимых участков цикл будет обратимым.

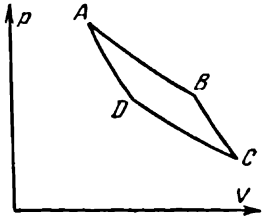
Так как в обратимых процессах давление системы должно равняться внешнему давлению, а температуры системы и среды должны быть одинаковы, то на диаграммах $V-f$ (или $f-V$), $V-\tau$ (где τ — температура среды) линия, изображающая обратимый цикл, будет замкнутой. То же будет иметь место в случае обратимого цикла на любой диаграмме.



Фиг. 5-15.



Фиг. 5-16.



Фиг. 5-17.

Отдельные участки цикла состоят из определенных, отличающихся друг от друга процессов (например, изотермический, адиабатический, изохорныи, изобарный процессы, расширение в пустоту).

Такие циклы нередко характеризуют по числу различных процессов. Цикл, состоящий из последовательности n различных процессов, называется n-процессным.

Так, например, цикл Карно, имеющий исторически исключительно важное значение, — четырехпроцессный; он состоит из последовательности четырех процессов (фиг. 5-17): изотермического, адиабатического, изотермического, адиабатического (AB, BC, CD, DA).

Цикл Карно будет подробно рассмотрен в гл. 13.

Цикл, в течение которого температура системы неизменна, называется изотермическим.

Таким же образом, если в течение всего цикла остаются постоянным объем системы, давление, то цикл соответственно называется изохорным, изобарным,...

5-13. ПРИМЕРЫ ЦИКЛОВ

1°. На фиг. 5-18 представлен трехпроцессный цикл, в котором процесс *12* изохорный, за ним следует изотермический процесс *23*, а затем — изобарный процесс *31*. На диаграмме $p-V$ контур этого цикла обходится по часовой стрелке.

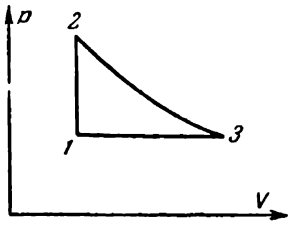
Другой трехпроцессный цикл изображен на фиг. 5-19.

После обратимо-адиабатического расширения *12* происходит изохорное повышение давления *23*, а затем — изотермическое сжатие *31*.

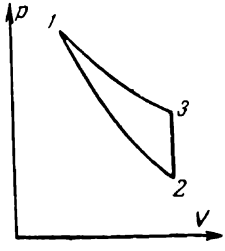
Обход контура этого цикла производится на диаграмме против часовой стрелки.

Четырехпроцессные циклы *12341* и *1'2'341'* (фиг. 5-20) часто осуществляются в технике.

12 и *1'2'* — обратимая адиабата, по которой происходит расширение; *34* — обратимая адиабата, по которой происходит сжатие. На изохоре *23* происходит падение давления, а на изохоре *41* давление повышается.



Фиг. 5-18.



Фиг. 5-19

В цикле *1'2'341* изохоры *23, 41* заменены изобарами *2'3, 41'*. На изобаре *2'3* объем уменьшается, а на изобаре *41'* — увеличивается.

2°. Пример двухпроцессного цикла.

Идеальный газ расширяется в пустоту от объема V_1 до V_2 — линия *1a2* (фиг. 5-21).

Так как при этом температура не изменяется, то процесс *22'3* возвращения может быть изотермическим.

На фигуре изображен этот цикл в диаграммах $Q - V$ и $f - V$.

Расширение в пустоту *1a2* является адиабатным процессом, поэтому на диаграмме $Q - V$ линия процесса *1a2* сливается с осью *OV*.

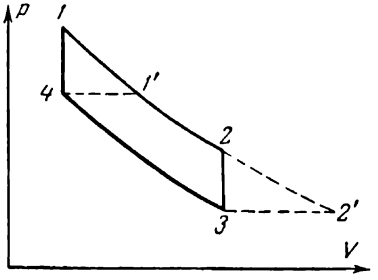
Процесс изотермического сжатия предполагается обратимым. Теплота этого процесса отрицательна; поэтому линия *2'3* этого процесса расположена ниже оси объемов диаграммы $Q - V$.

Наконец, на диаграмме $f - V$ (где f — внешнее давление) в процессе *1a2* внешнее давление равно нулю; для обратимости изотермического сжатия нужно, чтобы внешнее давление и давление газа были равны. Следовательно, перед началом сжатия внешнее давление должно быть доведено по изо-

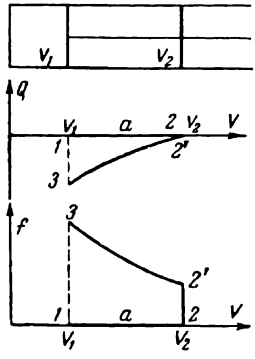
хоре $22'$ до давления $f_{2'} = p_2$ газа в состоянии 2 и при сжатии должно возрастать по линии $2'3$, все время оставаясь равным давлению p.

3°. В качестве еще одного примера изотермического цикла опишем следующий цикл.

В состоянии 1 система состоит из раствора нелетучей соли A в летучей (т. е. дающей пар) жидкости B и пара этой жидкости, а температура и давление равны t_1 и p_1. Как известно, при той же температуре t_1 давление p_0 пара над чистой жидкостью будет больше, чем p_1, т. е. $p_0 > p_1$.



Фиг. 5-20.



Фиг. 5-21.

Первый процесс (12): изотермическое обратимое превращение в пар количества dm жидкости B, участвующей в растворе.

Второй процесс (23): изотермическое обратимое увеличение давления количества dm пара от значения p_1 до значения p_0, свойственного насыщенному пару чистой насыщенной жидкости B при температуре t_1.

Третий процесс (31): изобарно-изотермическое обратимое превращение количества dm насыщенного пара B в чистую насыщенную жидкость и ее введение в раствор.

Этот трехпроцессный цикл будет обратимым, так как состоит из одних только обратимых процессов.

5-14. РАБОТА В ТЕЧЕНИЕ ЦИКЛА

1°. Обозначим внешнюю работу в течение всего цикла через W_e. Тогда

$$W_e = \oint DW_e, \tag{5-30}$$

где $\oint$ — определенный интеграл «за весь цикл». Пусть цикл — обратимый. Тогда

$$DW_e = -DW_i.$$

Поэтому

$$W_e = -W_i, \tag{5-31}$$

где

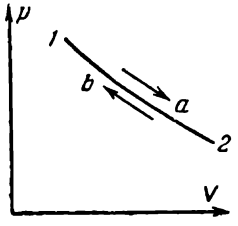
$$W_i = \oint dW_i$$

— работа давления системы в течение цикла. Как известно (§ 3-5, 3°), эта работа (W_i) равна площади контура цикла на диаграмме $p - V$ и является положительной, когда контур цикла обходится по часовой стрелке; при обходе же против часовой стрелки W_i отрицательна.

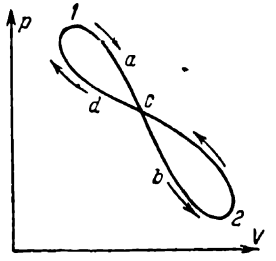
Таким образом,

> [5-И]. Внешняя работа в течение обратимого цикла равна площади, ограниченной контуром цикла на диаграмме $p - V$. Эта работа положительна, когда контур цикла обходится против часовой стрелки, и отрицательна, когда он обходится по часовой стрелке.

Площадь, охватываемая контуром цикла, вообще отлична от нуля и, следовательно, внешняя работа в течение обратимого цикла обыкновенно не равна нулю.



Фиг. 5-22.



Фиг. 5-23.

Тем не менее в ряде частных случаев эта работа равна нулю.

Все эти случаи можно свести к следующим:

а) На диаграмме ($p - V$ или $f - V$) контур цикла состоит из двух линий: *1a2* и *2b1*, полностью совпадающих (фиг. 5-22) и поэтому не охватывающих никакой площади.

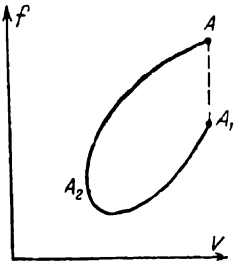
б) На диаграмме $p - V$ контур состоит из двух линий, пересекающихся так, что образуются два замкнутых контура, обходимых в противоположных направлениях (фиг. 5-23). На этой фигуре контур *1acb2cd1* распадается на контуры *1acd1* и *cb2c*, из которых первый обходится по часовой стрелке, а второй — против часовой стрелки.

Очевидно, если площади обоих контуров окажутся равными по абсолютной величине, внешняя работа в течение всего цикла будет равна нулю.

Случай «а» имеет место, например, если цикл изобарный, т. е. в течение всего цикла давление системы постоянно, или изохорный, т. е. в течение всего цикла объем системы постоянен.

Однако нужно заметить, что при изохорном цикле работа внешнего давления равна нулю на всех элементарных участках цикла ($-\int dV=0$, так как $dV=0$), и поэтому $W_e=0$ независимо от того, обратим цикл или нет.

Несколько позднее (§ 12-6) мы увидим, что в любом обратимом изотермическом цикле внешняя работа тоже равна нулю.



Фиг. 5-24.

2°. Когда цикл необратим, (5-30) остается в силе, но внешнее давление уже не обязательно равно давлению системы, и поэтому на диаграмме $f-V$ линия A_1A_2A, изображающая цикл, может быть незамкнутой (фиг. 5-24).

Но при этом отрезок AA_1, соединяющий начало A_1 и конец A цикла, перпендикулярен оси объемов. AA_1 можно рассматривать как изохору, и если бы изохорный процесс AA_1 имел в действительности место, то он не сопровождался бы совершением внешней работы.

Поэтому при вычислении работы внешнего давления можно заменить линию A_1A_2A замкнутым контуром $A_1A_2AA_1$. Таким образом,

> [5-К]. В необратимом цикле работа W_e внешнего давления равна площади, ограниченной замкнутым контуром $A_1A_2AA_1$; эта работа положительна, когда контур обходится против часовой стрелки, и отрицательна, если контур обходится по часовой стрелке.

3°. Представляет интерес вопрос о том, можно ли цикл, совершающийся в одном направлении, осуществить в противоположном направлении, т. е. контур *1a2b1*, заданный на одной из диаграмм $y-x$, $z-x$, $z-u$, осуществить в направлении *1b2a1*?

Это, очевидно, можно, когда цикл обратим, причем

$$W_{e1b2a1}=-W_{e1a2b1}.$$

Это также можно, когда необратимый цикл состоит из процессов, допускающих обращение. Однако, как это следует из § 5-3, 4°, теперь уже

$$W_{e1b2a1}\neq W_{e1a2b1}.$$

При изменении направления необратимого цикла равенство

$$W_{e1b2a1} = -W_{e1a2b1}$$

имеет место только в случае, если цикл состоит из обратимого участка *1a2* и такого необратимого участка *2b1*, в течение которого внешняя работа равна нулю независимо от направления.

Так, например, предположим, что работа совершается внешним давлением и необратимый участок *2b1* — изохорный. Тогда

$$W_{e1a2b1} = W_{e1a2} = -W_{e1b2a1} = -W_{e2a1}.$$

Это имеет место в цикле (фиг. 5-19), если изотермический *31* и адиабатный *12* процессы обратимы, а изохорный процесс *23* необратим. Это имеет место также в цикле (фиг. 5-20), если адиабатные процессы *12* и *34* обратимы, а изохорные *23* и *41* необратимы. Чтобы убедиться в возможности изменения направления, когда необратимый участок цикла изохорен, рассмотрим фиг. 5-19.

Пусть в состояниях *2* и *3* температуры системы t_2 и t_3, причем $t_3 > t_2$. Тогда *23* — изохорное повышение температуры, которое будет необратимым, если теплота получается системой от тела, температура τ которого выше t_3 ($\tau > t_3$).

Чтобы осуществить изохорное понижение температуры *32*, нам достаточно привести систему в тепловое общение с телом, температура τ' которого ниже t_2. Процесс *32* будет необратимым.

Так как процессы *12* и *31* предполагаются обратимыми, то, очевидно, заменив тело с температурой τ телом, температура которого τ', можно осуществить цикл *1321*, причем

$$W_{e1321} = -W_{e1231}.$$

Когда необратимый цикл таков, что о его контуре можно говорить только условно, то «изменение направления цикла» не имеет смысла.

5-15. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИСТЕМЫ И СРЕДЫ

1°. Взаимодействие системы и среды может быть весьма разнообразным. Прежде всего можно представить случай, когда вещество поступает из среды в систему или наоборот. Так, например, если системой является серная кислота в сосуде, не имеющем герметических затворов, то водяной пар, всегда содержащийся в некотором количестве в атмосферном воздухе, будет постепенно поглощаться серной кислотой и, таким образом, с течением времени пары воды перейдут из воздуха в систему.

Наоборот, если система содержит газообразный водород, то последний будет рассеиваться в окружающую атмосферу, если не обеспечена полная герметичность затворов.

Однако в последующем мы будем рассматривать только «материально изолированные системы», т. е. такие системы, которые не отдают вещества окружающей среде и не получают ее из последней.

2°. В материально изолированной системе возможны различные процессы, сопровождающиеся изменением состава; смешение частей системы; химическая реакция, переход из одного агрегатного или аллотропического состояния в другое и т. д. Во всех этих процессах число атомов каждого элемента остается неизменным.

Существуют и другие процессы изменения состава, при которых число атомов отдельных элементов или числа частиц, образующих атомы (электроны, позитроны, протоны, нейтроны, ...), изменяются.

Но эти процессы заметно влияют на систему только в особых условиях, поэтому в последующем процессы, связанные с изменением числа атомов и других частиц, не будут рассматриваться и мы будем предполагать, что число атомов каждого элемента в материально изолированной системе неизменно.

3° Взаимодействие между материально изолированной системой и окружающей средой выражается:

а) в переходе тепла от среды к системе или, наоборот, от системы к среде;

б) в совершении работы внешними силами, т. е. теми силами, которые действуют на систему со стороны окружающей среды.

Смотря по обстоятельствам, эта работа может быть и положительной и отрицательной. Мы будем в подавляющем большинстве рассматривать случай, когда работа совершается давлением. При этом, если внешнее давление не равно нулю, то, как уже известно, оно совершает отрицательную работу при увеличении объема и положительную — при уменьшении его.

5-16. НЕСКОЛЬКО ТЕОРЕМ ОБ ИНТЕГРАЛАХ

1°. Предположим, что систему можно перевести из состояния *1* в состояние *2* посредством двух различных процессов *1a2* и *1b2*. Рассмотрим, например, работу давления системы; она в этих двух процессах будет соответственно

$$W_{i1a2}=\int\limits_{1a2} DW_i=\int\limits_{1a2} pdV; \quad W_{i1b2}=\int\limits_{1b2} DW_i=\int\limits_{1b2} pdV,$$

причем две эти работы в общем случае не равны друг другу (§ 3-5).

То же относится к количествам тепла

$$Q_{1a2}=\int_{1a2} DQ \quad \text{и} \quad Q_{1b2}=\int_{1b2} DQ,$$

подведенного извне системе в течение процессов *1a2* и *1b2*: Q_{1a2} вообще не равняется Q_{1b2}.

Теперь сравним интегралы $\int_{1a2} dV$ и $\int_{1b2} dV$, представляющие собой приращение объема при переходе из состояния *1* в состояние *2* посредством процессов *1a2* и *1b2*.

Так как в каждом из состояний *1* и *2* объем имеет вполне определенное значение (V_1, V_2), то и приращение объема в обоих случаях равно V_2-V_1, т. е.

$$\int_{1a2} dV=\int_{1b2} dV=V_2-V_1.$$

Таким образом, между интегралами $\int_{1a2} DW_i$, $\int_{1a2} DQ$, с одной стороны, и интегралом $\int_{1a2} dV$, с другой, существует разница: $\int_{1a2} DW_i$ и $\int_{1a2} DQ$ зависят не только от состояний *1* и *2*, но и от процесса, переводящего систему из состояния *1* в состояние *2*, а $\int_{1a2} dV$ вполне определяется состояниями *1* и *2* и вовсе не зависит от процесса.

Эта разница весьма существенна и нашла отражение как в терминологии, так и в обозначениях.

Мы говорим: $\int_{1a2} dV$ равен приращению объема системы при переходе ее из состояния *1* в состояние *2*.

Нельзя сказать, что $\int_{1a2} DQ$ и $\int_{1a2} DW_i$ представляют собой приращение тепла и работы при переходе системы из состояния *1* в состояние *2*; нельзя писать

$$\int_{1a2} DQ=Q_2-Q_1; \quad \int_{1a2} DW_i=W_{i2}-W_{i1}.$$

$\int\limits_{1a2} DW_i = W_{i\,1a2}$ — работа давления системы в процессе *1a2*.

$\int\limits_{1a2} DQ = Q_{1a2}$ — количество тепла, сообщенного системе извне в течение процесса *1a2*.

2°. Остановимся на этом различии между интегралами типов $\int\limits_{1a2} DQ$ и $\int\limits_{1a2} dV$. Докажем несколько теорем.

а) Пусть dz — произвольная бесконечно малая величина, например: $dz = dV$; $dz = dp$; $dz = DW_i = pdV$; $dz = DQ$; $dz = dW_e = -fdV$ и т. д.

$\int\limits_{1a2} dz$ означает интеграл вдоль линии *1a2*, изображающей некоторый процесс. $\oint dz$ условимся обозначать интеграл вдоль замкнутого контура, например контура какого-нибудь цикла, так что если *1a2b1* — контур цикла, то

$$\oint dz = \int\limits_{1a2b1} dz.$$

Как известно из анализа, если линию *1abc2*, вдоль которой производится интегрирование, разбить на участки *1ab* и *bc2*, то интеграл вдоль всей линии равен сумме интегралов вдоль ее участков, т. е.

$$\int\limits_{1abc2} dz = \int\limits_{1ab} dz + \int\limits_{bc2} dz. \tag{5-32}$$

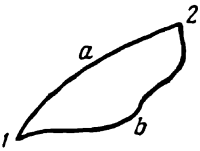
Нам придется часто пользоваться тем, что

$$\int\limits_{1a2} dz = -\int\limits_{2a1} dz. \tag{5-33}$$

В тех случаях, когда желают указать не линию *1a2*, вдоль которой производится интегрирование, а только ее начало и конец, вместо $\int\limits_{1a2} dz$ пишут: $\int\limits_{1}^{2} dz$.

[5-Л]. Если z — признак системы и имеет значения z_1 и z_2 в состояниях *1* и *2*, а *1a2* — произвольный процесс, переводящий систему из состояния *1* в состояние *2*, то $\int\limits_{1a2} dz = z_2 - z_1$, т. е. $\int\limits_{1a2} dz$ вполне определяется состояниями *1* и *2* и нисколько не зависит от процесса *1a2*.

Действительно, если z — признак системы, то dz — приращение этого признака, вызванное элементарным процессом, а $\int_{1a2} dz$ — конечное приращение в течение процесса *1a2*.



Фиг. 5-25.

Но так как в каждом состоянии z имеет вполне определенное значение, то это же приращение равно разности $z_2 - z_1$. Таким образом, независимо от процесса *1a2*

$$\int_{1a2} dz = z_2 - z_1.$$

[5-М]. Если dz — какая-нибудь бесконечно малая величина и $\int_{1a2} dz$ зависит только от состояний *1* и *2*, то интеграл $\oint dz$ вдоль контура произвольного цикла равен нулю.

В самом деле, пусть неодинаковые процессы *1a2* и *1b2* (фиг. 5-25) переводят систему из состояния *1* в состояние *2*. Так как по условию интеграл $\int_{1a2} dz$ вполне определяется состояниями *1* и *2* и нисколько не зависит от процессов *1a2* и *1b2*, то

$$\int_{1a2} dz = \int_{1b2} dz. \tag{5-34}$$

С другой стороны, заменив процесс *1b2* процессом *2b1*, видим, что *1a2* и *2b1* вместе образуют цикл *1a2b1*.

Согласно (5-32)

$$\int_{1a2b1} dz = \int_{1a2} dz + \int_{2b1} dz$$

или по (5-33)

$$\oint dz = \int_{1a2} dz - \int_{1b2} dz.$$

На основании (5-34)

$$\int_{1a2b1} dz = 0.$$

Но цикл *1a2b1* — произвольный, так как процессы *1a2* и

1b2 могут быть какими угодно. Следовательно, теорема доказана.

[5-Н]. Обратная теорема: если dz — какая-нибудь бесконечно малая величина, а интеграл $\oint dz$ вдоль контура произвольного цикла равен нулю, то интеграл $\int_{1a2} dz$ вполне определяется состояниями *1* и *2* и нисколько не зависит от процесса *1a2*. В этом случае dz является дифференциалом некоторой функции z.

Действительно, пусть *1a2b1* — контур цикла. Разобьем его на две части: *1a2* и *2b1*. Тогда

$$\oint dz = \int_{1a2b1} dz = \int_{1a2} dz + \int_{2b1} dz,$$

но

$$\int_{2b1} dz = -\int_{1b2} dz,$$

поэтому получаем:

$$\int_{1a2} dz = \int_{1b2} dz.$$

Так как цикл *1a2b1* и процессы *1a2* и *1b2* вполне произвольны, то теорема доказана.

Здесь уместно сделать два замечания.

а) Если интеграл $\int_{1a2} dz$ не зависит от процесса, то нет нужды указывать этот процесс, и поэтому можно писать

$$\int_1^2 dz \quad \text{вместо} \quad \int_{1a2} dz. \tag{5-35}$$

б) Пусть состояние системы определяется параметрами $x, y, \ldots$ В состоянии *1* эти параметры имеют значения $x_1, y_1, \ldots$, в состоянии *2* — значения $x_2, y_2, \ldots$ Когда мы говорим, что интеграл $\int_{1a2} dz$ или $\int_1^2 dz$ зависит только от состояний *1* и *2*, это означает, что интеграл вполне определяется значениями $x_1, y_1, \ldots; x_2, y_2, \ldots$ параметров, т. е. что интеграл является функцией $\varphi(x_1, y_1, \ldots; x_2, y_2, \ldots)$ параметров в состояниях *1* и *2*:

$$\int_{1a2} dz = \int_1^2 dz = \varphi(x_1, y_1, \ldots; x_2, y_2, \ldots). \tag{5-36}$$

Из (5-34) и (5-36) вытекает:

[5-О]. Если вдоль контура произвольного цикла интеграл $\oint dz=0$, то z — признак системы, а dz и $\int\limits_{1a2} dz$ — элементарное приращение этого признака и его конечное приращение в процессе *1a2*.

Действительно, в этом случае при любом выборе нулевого состояния и процесса *102* по теореме [5-Н] и (5-34) имеем:

$$\int\limits_{1a2} dz=\int\limits_{10} dz+\int\limits_{02} dz,$$

а согласно (5-33) и (5-35)

$$\int\limits_{1a2} dz=\int\limits_{10} dz+\int\limits_{02} dz=\int\limits_{02} dz-\int\limits_{01} dz=\int\limits_{0}^{2} dz-\int\limits_{0}^{1} dz \qquad (5\text{-}37)$$

По (5-36)

$$\left.\begin{aligned}&\int\limits_{1a2} dz=\varphi(x_2, y_2, \ldots; x_1, y_1, \ldots),\\ &\int\limits_{0}^{2} dz=\varphi(x_2, y_2, \ldots; x_0, y_0, \ldots),\\ &\int\limits_{0}^{1} dz=\varphi(x_1, y_1, \ldots; x_0, y_0, \ldots).\end{aligned}\right\} \qquad (5\text{-}38)$$

Если считать, что состояние *0*, в котором параметры имеют значения $x_0, y_0, \ldots$, выбрано раз навсегда, то $x_0, y_0, \ldots$ будут постоянными, и поэтому правые части (5-37) и (5-38) можно рассматривать как функции только $x_2, y_2, \ldots$ и $x_1, y_1, \ldots$, т. е. положить

$$\varphi(x_2, y_2, \ldots; x_0, y_0, \ldots)=\psi(x_2, y_2, \ldots);$$
$$\varphi(x_1, y_1, \ldots; x_0, y_0, \ldots)=\psi(x_1, y_1, \ldots).$$

Следовательно, (5-37) перепишется так:

$$\int\limits_{1a2} dz=\int\limits_{1}^{2} dz=\psi(x_2, y_2, \ldots)-\psi(x_1, y_1, \ldots);$$

$x, y, \ldots$ — признаки системы, поэтому $\psi(x, y, \ldots)$ — тоже признак системы (параметр или функция состояния). Поэтому, если обозначить функцию $\psi(x, y, \ldots)$ через z, т. е. положить

$z=\psi(x, y, \ldots)$, то можно утверждать, что z—признак системы:

$$\left.\begin{aligned} dz=d\psi(x, y, \ldots)=\frac{\partial\psi}{\partial x}dx+\frac{\partial\psi}{\partial y}dy+\ldots; \\ \int_1^2 dz=\int_{1a2} dz=\psi(x_2, y_2, \ldots)-\psi(x_1, y_1, \ldots). \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}39)$$

Равенства (5-39) выражают теорему [5-О].

Эта теорема широко применяется в термодинамике, в частности ею пользуются при изложении первого и второго начал термодинамики.

ЗАДАЧИ

5-1. В системах координат $p—V$ и $T—V$ изобразить обратимый цикл *1231*, в котором в течение изобарного процесса *12* объем системы увеличивается, в изотермическом процессе *23* он уменьшается, а в изохорном процессе *31* падает давление. Установить знак внешней работы в течение этого цикла.

Иметь в виду оба случая:

$$\alpha_p>0; \quad \alpha_p<0 \quad \left[\alpha_p=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p\right].$$

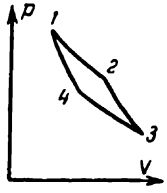
5-2. В координатных системах $p—t$ и $V—t$ представить обратимую адиабату *a c* и изохору *ebf*, пересекающиеся в точке *b*.

Иметь в виду оба возможных случая:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v>0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v<0.$$

5-3. В системе координат $Q—t$ (по оси t откладывается температура, по оси Q — сообщенное системе количество тепла) изобразить необратимый процесс „расширения в пустоту" идеального газа и его обратимо-изотермическое расширение.

5-4. Теорема [5-З] выведена в предположении, что в системе координат $p—V$ обратимая адиабата круче изотермы. Выяснить, как изменится [5-З], если предположить, что, наоборот, изотерма круче обратимой адиабаты в системе координат $p—V$.



Фиг. 5-26.

Фиг. 5-27.

5-5. Фиг. 5-26 изображает обратимый цикл Карно *12341*.

а) Определить, какие из четырех линий изотермы, какие — адиабаты.

б) Изобразить этот цикл в координатных системах $t—V$ и $Q—t$ (по оси Q откладывается сообщенное системе количество тепла).

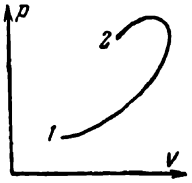
в) Определить знак внешней работы в течение этого цикла.

5-6. В системе, обратимая адиабата которой представлена на фиг. 5-27, совершается цикл Карно, в течение которого внешняя работа отрицательна.

Изобразить этот цикл в координатной системе $t—V$.

5-7. В системе координат $V—t$ изобразить изобару и обратимую адиабату чистой воды от 0 до 10° С.

5-8. Определить на диаграмме $p—V$ работу давления системы в течение процесса *12*, изображенного на фиг. 5-28.



Фиг. 5-28.

5-9. Показать, что внешняя работа в течение цикла окажется отрицательной, если среднее давление при расширении будет меньше среднего давления при сжатии.

Указание. Воспользоваться диаграммой давление—объем; в координатной системе $y—x$ средняя ордината y_m равна

$$\frac{1}{x_2 - x_1} \int_1^2 y dx.$$

5-10. Пользуясь зависимостью (5-27), вывести соотношение

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p = \left(\frac{DQ}{dV}\right)_t + C_v \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)$$

и показать, что в случае идеального газа

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p > \left(\frac{DQ}{dV}\right)_t.$$

Указание. D_pQ и D_tQ — элементарные количества сообщенного системе тепла в изобарном и изотермическом процессах.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ПЕРВОЕ НАЧАЛО

6-1. ОБ ОДНОМ ОБЩЕМ СВОЙСТВЕ ЦИКЛОВ. ВЕЧНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ ПЕРВОГО РОДА

1°. Прежде чем приступить к изложению первого начала, обратим внимание на одно общее свойство циклов.

Для краткости введем обозначения [1]

$$\oint DQ=Q; \quad \oint DW_e=W_e, \tag{6-1}$$

где Q и W_e — количество тепла, полученного системой извне и внешняя работа в течение всего цикла.

Наблюдения показывают, что когда ни одна из величин Q и W_e не нуль, то они всегда имеют разные знаки, т. е. во всяком цикле внешняя работа и тепло, полученное извне, противоположны по знаку.

Рассмотрим, например, двухпроцессный цикл (§ 5-13, 2°), совершаемый идеальным газом и состоящий из процессов *1a2* „расширения в пустоту" и *2b1* обратимого изотермического сжатия. В процессе *1a2*, как известно, $Q_{1a2}=0$; $W_{e1a2}=0$.

Во всяком процессе сжатия внешняя работа положительна, поэтому $W_{e2b1}>0$. Мы знаем, что теплота изотермического обратимого сжатия идеального газа отрицательна; следовательно, $Q_{2b1}<0$. Таким образом, в рассматриваемом цикле

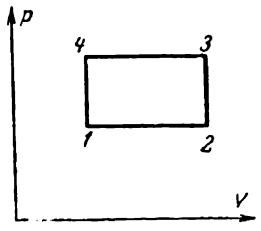
$$Q=Q_{1a2}+Q_{2b1}=Q_{2b1}<0;$$
$$W_e=W_{e1a2}+W_{e2b1}=W_{e2b1}>0,$$

т. е. Q и W_e различны по знаку.

Другой пример. Пусть в идеальном газе совершается обратимый цикл (фиг. 6-1), в котором *12* — изобарное расширение; *34* — изобарное сжатие, а *23* и *41* — процессы изохорного увеличения и уменьшения давления.

[1] Обоснования этих обозначений даны в § 4-3, 2°.

Так как цикл обратим и совершается против часовой стрелки, то внешняя работа выражается площадью контура цикла на диаграмме $p-V$ и положительна:



Фиг. 6-1.

$$W_e=(p_4-p_1)(V_2-V_1). \qquad (6\text{-}2)$$

Примем, что теплоемкости C_p и C_v идеального газа постоянны. Тогда, обозначив через t_1, t_2, t_3, t_4 температуры газа в состояниях *1*, *2*, *3*, *4* и через T_1, T_2, T_3, T_4 соответствующие абсолютные температуры, имеем (ввиду постоянства C_p):

$$Q_{12}=\int_{t_1}^{t_2} C_p\,dt=C_p(t_2-t_1)=C_p(T_2-T_1).$$

Таким же образом можем написать:

$$Q_{34}=C_p(T_4-T_3);\ Q_{23}=C_v(T_3-T_2);\ Q_{41}=C_v(T_1-T_4).$$

Полученное идеальным газом извне количество тепла в течение всего цикла

$$Q=C_p(T_2-T_1+T_4-T_3)+C_v(T_3-T_2+T_1-T_4)=$$
$$=(C_p-C_v)(T_2-T_1+T_4-T_3).$$

Это выражение можно несколько преобразовать, пользуясь тем, что в нашем цикле

$$p_2=p_1;\ p_3=p_4;\ V_3=V_2;\ V_4=V_1,$$

а на основании уравнения Клапейрона-Менделеева $T=\frac{pV}{nR}$. Тогда

$$T_2-T_1=\frac{p_1(V_2-V_1)}{nR};\ T_4-T_3=\frac{p_3(V_4-V_3)}{nR}=\frac{p_4(V_1-V_2)}{nR}$$

и

$$Q=\frac{C_p-C_v}{nR}(p_1-p_4)(V_2-V_1)$$

или согласно (6-2)

$$Q=-\frac{C_p-C_v}{nR}W_e. \qquad (6\text{-}3)$$

Как известно, $C_p>C_v$, поэтому дробь $\frac{C_p-C_v}{nR}>0$ и из (6-3) следует заключить, что в цикле *12341* Q и W_e, безусловно, противоположны по знаку.

2°. Этот результат носит совершенно общий характер: в любом цикле, в какой бы системе этот цикл ни совершался, если

$$\left.\begin{aligned} &W_e>0, \text{ то } Q<0,\\ \text{и}\quad &W_e<0 \text{ при } Q>0. \end{aligned}\right\} \tag{6-4}$$

Отсюда и вытекает:

$$W_e=0, \text{ если } Q=0. \tag{6-5}$$

Машины, способные преодолевать различные силы, т. е. вызывать такие перемещения, в результате которых преодолеваемые силы совершают отрицательную работу, называются двигателями.

Как будет видно из дальнейшего, работа тепловых двигателей (паровых машин и турбин, двигателей внутреннего сгорания и т. д.) происходит так, как будто рабочее тело (теплоноситель) совершает цикл.

В течение цикла двигателя внешняя работа должна быть отрицательной, а по (6-4) это возможно только в случае, если Q — тепло, полученное двигателем извне в течение цикла, положительно. По (6-4) и (6-5) циклы, в течение которых $Q<0$ или $Q=0$, не могут быть циклами двигателя, так как в первом случае $W_e>0$, во втором $W_e=0$, а в цикле двигателя должно быть $W_e<0$.

Получение теплоты и сообщение ее двигателю требуют затраты материалов и создания различных приспособлений, поэтому наиболее удобным двигателем был бы тот, в котором оказалось бы возможным осуществление цикла с отрицательной внешней работой ($W_e<0$) вовсе без затраты теплоты.

Такой воображаемый двигатель называется „вечным двигателем первого рода". Из (6-5) следует, что осуществление вечного двигателя первого рода невозможно.

6-2. ФОРМУЛИРОВКА ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

1°. Из (6-4) следует, что отношение $\frac{W_e}{Q}$ всегда отрицательно.

Это обстоятельство, несколько дополненное, может быть положено в основу первого начала. Его можно сформулировать следующим образом.

[6-А]. При любом цикле, совершающемся в любой системе, отношение внешней работы к количеству полученного извне тепла в течение цикла отрицательно $\left(\frac{W_e}{Q}<0\right)$.

Это отношение зависит только от тех единиц, которыми измеряются работа и тепло (и вовсе не зависит ни от характера цикла, ни от природы системы, совершающей цикл).

Экспериментами установлено, что если теплоту измерять большими калориями (*ккал*), а работу — килограммами, то $\frac{W_e}{Q} = -426{,}6$ *кгм/ккал*.

Положим, что $\frac{W_e}{Q} = -J$. **Число J называется механическим** эквивалентом тепла и равно абсолютной величине внешней работы в килограммометрах за такой цикл, в течение которого полученное системой извне количество тепла равно 1 *ккал*.

Как уже сказано, при переходе от одних единиц к другим численное значение механического эквивалента тепла изменяется. Так, например, 10,33 *кгм*$=1$*л. ат*; следовательно,

$$J=\frac{426{,}6}{10{,}33}\ \text{л. ат/ккал}=41{,}49\ \text{л. ат/ккал}.$$

Очевидно, всегда можно выбрать такие единицы для измерения работы и тепла, чтобы $J=1$. Так, например, если вместо 1 *ккал* ввести для измерения тепла новую единицу, составляющую $\frac{1}{426.6}$ большой калории, т. е. приблизительно равную 2,343 *кал*, то 1 *ккал*$=426{,}6$ *н. е.* (*н. е.* — новая единица), и мы имеем:

$$426{,}6\ \text{кгм/ккал}=\frac{426{,}6\ \text{кгм}}{426{,}6\ \text{н. е.}}=1\ \text{кгм/н. е.}$$

Конечно, таких единиц для измерения тепла и работы, при которых численное значение J равно единице, можно представить себе сколько угодно.

В таких единицах

$$\frac{W_e}{Q}=-1.$$

Следовательно, всегда возможен такой выбор единиц работы и тепла, при котором в любом цикле, совершающемся в любой системе, сумма внешней работы и извне полученного тепла равна нулю:

$$W_e+Q=0. \qquad (6\text{-}5')$$

Но по (6-1)

$$Q=\oint DQ;\quad W_e=\oint DW_e.$$

Поэтому (6-5′) может быть переписано так:

$$\oint DQ+\oint DW_e=0$$

или

$$\oint(DQ + DW_e)=0. \tag{6-6}$$

Обозначив сумму $DQ + DW_e$ через dU, т. е. положив

$$dU=DQ + DW_e, \tag{6-7}$$

имеем на основании (6-6):

при любом цикле, совершающемся в любой системе,

$$\oint dU=0. \tag{6-8}$$

2°. Из (6-8) мы должны заключить согласно изложенному в § 5-16 (см. [5-Н]), что существует такой признак U системы, приращение которого в произвольных элементарном и конечном процессах *1a2* будет:

$$dU=DQ + DW_e; \tag{6-9}$$

$$\int\limits_{1a2} dU=\int\limits_{1a2} DQ + \int\limits_{1a2} DW_e. \tag{6-10}$$

Так как на основании (6-8) U — признак системы, то $\int\limits_{1a2} dU$ вовсе не зависит от процесса *1a2* и вполне определяется начальным и конечным состояниями *1* и *2*. Обозначив через U_1 и U_2 значения признака U в этих состояниях, имеем:

$$\int\limits_{1a2} dU=U_2 - U_1.$$

Теплота же и внешняя работа зависят от процесса и, вообще говоря, в процессах *1a2* и *1b2*

$$Q_{1a2} \neq Q_{1b2};\ W_{e1a2} \neq W_{e1b2}.$$

Поэтому, положив

$$\int\limits_{1a2} DQ=Q_{1a2} \text{ (или, короче, } Q_{12})$$

и

$$\int\limits_{1a2} DW_e=W_{e1a2} \text{ (или, короче, } W_{e12}),$$

можем (6-10) переписать так:

$$\left.\begin{aligned} U_2 - U_1&=Q_{1a2} + W_{e1a2};\\ U_2 - U_1&=Q_{12} + W_{e12}. \end{aligned}\right\} \tag{6-11}$$

Признак U является физической величиной, называемой внутренней энергией системы. Первое начало термодинамики можно формулировать следующим образом.

[6-Б]. Всем системам присущ признак, называемый внутренней энергией.

В материально изолированной системе приращение внутренней энергии всегда равно сумме внешней работы и извне полученного системой тепла.

3°. В дальнейшем, применяя первое начало в виде [6-А] или [6-Б], нужно помнить следующее. Мы пришли к [6-А] и [6-Б], молчаливо предполагая, что система как целое не имеет кинетической энергии и, следовательно, ни в каком процессе она не должна возникать и увеличиваться или уменьшаться и исчезать.

Практически это означает, что применимость [6-А] и [6-Б] ограничена случаями, когда кинетическая энергия системы как целого все время остается очень малой и ее изменениями можно пренебречь.

В гл. 11 дано общее выражение первого начала, свободное от указанного ограничения.

Теперь же, помня об этом ограничении, рассмотрим важные частные случаи.

4°. Очень часто первое начало термодинамики называют законом сохранения энергии, иногда — принципом эквивалентности. Представим себе материально изолированную систему, заключенную в адиабатную жесткую оболочку. Ввиду жесткости оболочки внешние силы не могут совершать работу; вследствие ее адиабатности система не будет получать теплоты. Следовательно, по [6-Б], какие бы процессы ни происходили в такой системе, ее внутренняя энергия остается неизменной.

Таким образом можно сказать: в условиях, когда внешняя работа равна нулю и система не получает и не отдает теплоты, при любом процессе внутренняя энергия системы остается неизменной, „сохраняется".

Теперь предположим, что в материально изолированной системе происходят неадиабатные процессы, не изменяющие ее внутренней энергии. Согласно первому началу это возможно только при условии, что сумма тепла и внешней работы равна нулю, т. е. при соответствующем выборе единиц $Q_{12}+W_{e12}=0$, а в произвольной системе единиц

$$W_{e12}+JQ_{12}=0, \text{ или } \frac{W_{e12}}{Q_{12}}=-J.$$

Это означает, что при постоянстве внутренней энергии или во всех процессах, в начале и конце которых внутренняя

энергия одна и та же, при совершении внешними силами положительной работы W_{e12} должно выделиться количество тепла $\frac{W_{e12}}{J}$; если же работа W_{e12} отрицательна, то система должна получить положительное количество тепла $\frac{W_{e12}}{J}$.

Однако нужно помнить, что работа и теплота „эквивалентны" (т. е. что определенному количеству внешней работы соответствует всегда вполне определенное количество теплоты) только при условии неизменности внутренней энергии.

6-3. НЕПОСРЕДСТВЕННЫЕ СЛЕДСТВИЯ И НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРВОГО НАЧАЛА

1°. Рассмотрим, к каким следствиям приводит то обстоятельство, что U — признак системы.

Прежде всего в одинаковых состояниях системы ее внутренняя энергия должна иметь одно и то же значение; это непосредственно следует из определения понятия „состояние".

Поэтому если, например, система совершила какой-либо цикл и, следовательно, конечное состояние *2* совпадает с начальным *1*, то $U_2=U_1$ и [6-Б] дает: $Q+W_e=0$.

2°. Все признаки подразделяются на параметры и функции состояния. Пусть за параметры приняты признаки x, y, z, и внутренняя энергия U не входит в число параметров. Тогда U должна быть функцией состояния, т. е.

$$U=f(x, y, z, \ldots); \tag{6-12}$$

отсюда

$$dU=\frac{\partial U}{\partial x}dx+\frac{\partial U}{\partial y}dy+\frac{\partial U}{\partial z}dz+\ldots \tag{6-13}$$

Если бы вид функции $f(x, y, z, \ldots)$ был известен, то мы знали бы численное значение внутренней энергии в каждом состоянии, например в состоянии *1* $U_1=f(x_1, y_1, z_1, \ldots)$.

Это нам дало бы возможность непосредственно устанавливать сумму тепла и работы, необходимую для перехода из одного состояния в другое; например, при переходе из состояния *1* в состояние *2*, по (6-11)

$$U_2-U_1=f(x_2, y_2, z_2, \ldots)-f(x_1, y_1, z_1, \ldots).$$

Однако вид функции $f(x, y, z, \ldots)$ неизвестен. Это обстоятельство может вызвать сомнение в полезности первого начала. В самом деле, имеет ли смысл вводить новую величину (в нашем случае — внутреннюю энергию), численного значения которой мы не знаем?

Последующие главы покажут, как широка область применения первого начала и как оно нам полезно.

Здесь приведем только один пример.

Пусть система может быть переведена из состояния *1* в состояние *2* посредством двух процессов: *1a2* и *1b2* (фиг. 6-2). Тогда, так как в состояниях *1* и *2* внутренняя энергия имеет значения U_1 и U_2, вполне определенные, хотя и неизвестные нам, мы по (6-11) можем написать:

$$U_2 - U_1 = Q_{1a2} + W_{e1a2};$$
$$U_2 - U_1 = Q_{1b2} + W_{e1b2};$$

отсюда

$$Q_{1a2} + W_{e1a2} = Q_{1b2} + W_{e1b2} \qquad (6\text{-}14)$$

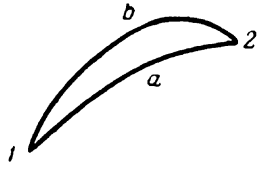
или

$$Q_{1a2} - Q_{1b2} = W_{e1b2} - W_{e1a2}. \qquad (6\text{-}15)$$

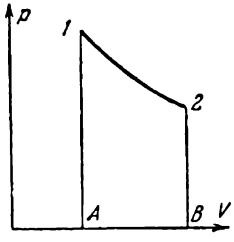
Мы знаем, что и теплота и работа зависят от процесса; следовательно, в общем случае

$$Q_{1a2} \neq Q_{1b2};\ W_{e1a2} \neq W_{e1b2}.$$

(6-14) показывает, что, несмотря на зависимость теплоты и работы от процесса, сумма извне полученного тепла и внешней работы одна и та же для всех процессов, переводящих



Фиг. 6-2.



Фиг. 6-3.

систему из состояния *1* в состояние *2*. Эта сумма может быть определена опытным путем — измерением Q_{1a2} и W_{e1a2} в каком-либо процессе *1a2*.

Например, процесс расширения в пустоту от объема V_1 до объема V_2 (§ 5-5, 3°, п. „б“) является адиабатным и совершается без внешней работы: $Q_{1a2}=0$; $W_{e1a2}=0$. В случае идеального газа этот процесс оказывается вместе с тем изотермическим.

Пусть процесс *1b2* будет обратимым изотермическим расширением идеального газа. Тогда по (6-14)

$$Q_{1a2} + W_{e1a2} = Q_{1b2} + W_{e1b2} = 0.$$

Мы можем представить себе какой-либо другой процесс *1c2*, переводящий идеальный газ из состояния *1* в состояние *2*; будет ли процесс обратимым или необратимым, изотермическим или нет, мы снова будем иметь:

$$Q_{1c2}+W_{e1c2}=0.$$

Отсюда вытекает следующий результат.

[6-В]. Если начальная и конечная температуры идеального газа одинаковы, то во всяком процессе, переводящем этот газ из начального состояния в конечное, сумма тепла, полученного извне, и внешней работы равна нулю.

Аналогично этому можно поставить следующий вопрос. Пусть идеальный газ можно перевести из состояния *1* в состояние *2* посредством обратимого адиабатического процесса *12* (фиг. 6-3): $V_1 \neq V_2$. В § 3-5, 2° было показано, что всякое изменение объема можно осуществить посредством такого процесса *1AB2*, в котором внешняя работа равна нулю. Как определить теплоту Q_{1AB2} этого процесса?

Согласно (6-14)

$$Q_{12}+W_{e12}=Q_{1AB2}+W_{e1AB2}.$$

Но процесс *12* — адиабатический, поэтому $Q_{12}=0$. В процессе *1AB2* $W_{e1AB2}=0$. Следовательно, $Q_{1AB2}=W_{e1a2}$. Ввиду обратимости процесса *12*

$$W_{e12}+W_{i12}=0,$$

причем

$$W_{i12}=\text{пл. } A12BA.$$

Таким образом,

$$Q_{1AB2}+W_{i12}=0,$$

т. е.

$$Q_{1AB2}<0, \text{ если } V_2>V_1 \text{ и } W_{i12}>0;$$
$$Q_{1AB2}>0, \text{ если } V_2<V_1 \text{ и } W_{i12}<0.$$

3°. По (6-12) и (6-13)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x}&=\frac{\partial f(x,y,z,\ldots)}{\partial x};\quad \frac{\partial U}{\partial y}=\frac{\partial f(x,y,z,\ldots)}{\partial y};\\ \frac{\partial U}{\partial z}&=\frac{\partial f(x,y,z,\ldots)}{\partial z} \text{ и т. д.}\end{aligned}\right\} \tag{6-16}$$

Частные производные функции $f(x, y, z, \ldots)$ по x, y и z тоже функции x, y, z, ..., т. е. являются функциями состояния.

Таким образом, производные

$$\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{\partial U}{\partial y}; \quad \frac{\partial U}{\partial z}$$

совершенно не зависят от процесса, приведшего систему в данное состояние, а только от значений параметров x, y, z, ...

Дальше будет показан тот общий прием, который в ряде случаев позволяет определить частные производные $\frac{\partial U}{\partial x}$, $\frac{\partial U}{\partial y}$, ... внутренней энергии. А теперь предположим, что эти производные известны. Тогда по (6-3)

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}\,dx + \frac{\partial U}{\partial y}\,dy + \frac{\partial U}{\partial z}\,dz,$$

откуда следует, что по данным dx, dy, dz можно определить dU. Таким образом,

[6-Г]. Если частные производные внутренней энергии известны, то приращение внутренней энергии вполне определяется приращениями параметров системы.

Это означает, что приращение внутренней энергии может быть определено по одним только приращениям параметров вне всякой зависимости от количества сообщенной теплоты и внешней работы процесса.

Важнейшие результаты, к которым приводит первое начало, получаются из сопоставления равенств

$$\left.\begin{aligned} dU &= DQ + DW_e; \\ dU &= \frac{\partial U}{\partial x}\,dx + \frac{\partial U}{\partial y}\,dy + \frac{\partial U}{\partial z}\,dz + \ldots, \end{aligned}\right\} \tag{6-17}$$

причем приращение внутренней энергии выражается в первом из равенств через внешнюю работу и сообщенную теплоту, а во втором — посредством приращений параметров.

В последующем мы будем применять равенство

$$\frac{\partial U}{\partial x}\,dx + \frac{\partial U}{\partial y}\,dy + \ldots = DQ + DW_e, \tag{6-18}$$

получающееся из предыдущих двух равенств.

4°. В п. 2° настоящего параграфа сказано, что вид функции $U = f(x, y, z, \ldots)$ неизвестен. Следует особо подчеркнуть, что термодинамика сама по себе не дает возможности определить численное значение внутренней энергии в каком-нибудь состоянии: пользуясь одной термодинамикой, мы можем только

определять приращения внутренней энергии при переходе из одного состояния в другое. Действительно, общие уравнения первого начала (6-9) и (6-11) определяют не внутреннюю энергию, а только ее приращения.

5°. Рамки этой книги не позволяют рассмотреть приложения первого начала в различных областях физики. Однако нужно со всей настойчивостью подчеркнуть полную общность первого начала, т. е. его применимость ко всем системам, ко всем явлениям. В этом можно убедиться, обратившись к выражению (6-9):

$$dU = DQ + DW_e,$$

где DW_e — внешняя работа, т. е. работа внешних сил, какого бы они ни были характера. Мы в большинстве случаев будем рассматривать системы, в которых работу совершает внешнее давление. Однако это может быть также работа, совершаемая электрическим током, капиллярными силами и любыми другими силами.

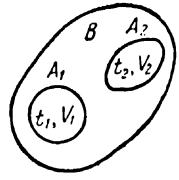
Таким образом, первое начало может быть применено ко всем системам, для которых может быть установлено выражение внешней работы.

6-4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ, ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ

1°. С целью составить лучшее представление о понятиях внутренней энергии, теплоты и работы рассмотрим еще несколько примеров.

Вспомним, что окружающая среда, которую мы обычно противопоставляем рассматриваемой системе, сама в свою очередь является системой или совокупностью нескольких систем.

Поэтому в простейшем случае можно представить себе, что окружающая среда образована одной системой, и вместо совокупности системы и окружающей среды рассмотреть две системы.



Фиг. 6-4.

Пусть две системы A_1 и A_2 (фиг. 6-4) заключены в оболочку B, не проводящую тепла. Будем обозначать индексами *1* и *2* величины, соответственно относящиеся к системам A_1 и A_2. Предположим, что температуры t_1 и t_2 этих систем различны ($t_1 > t_2$), а объемы V_1 и V_2 постоянны. Тогда тепло будет переходить от A_1 к A_2, т. е. если обозначить через Q_1 и Q_2 полученные системами A_1 и A_2 количества тепла, то

$$Q_2 > 0;\ Q_1 < 0 \text{ и } Q_1 + Q_2 = 0. \qquad (6\text{-}19)$$

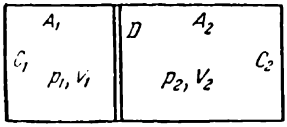
Но вследствие постоянства объема внешняя работа вовсе не совершается, поэтому согласно (6-11) приращения ΔU_1 и ΔU_2 внутренних энергий систем A_1 и A_2 будут:

$$\Delta U_1 = Q_1;\ \Delta U_2 = Q_2$$

и по (6-19)

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0. \tag{6-20}$$

(6-20) означает, что при постоянстве объемов двух систем различие их температур вызывает увеличение внутренней энергии одной системы за счет внутренней энергии другой, т. е. энергия переходит от одной системы к другой. Эта передача энергии происходит в форме тепла: одна система теряет энергию в форме тепла, а другая получает ее тоже в форме тепла.



Фиг. 6-5.

2°. Рассмотрим другой случай (фиг. 6-5). Системы A_1 и A_2 заключены в цилиндр B, крышки C_1 и C_2 которого неподвижны, а стенки не проводят теплоты.

Поршень D из не проводящего тепла материала отделяет систему A_1 от A_2.

Давление p_2 системы A_2 является внешним в отношении системы A_1; таким же образом p_1 — внешнее давление относительно A_2. Общий объем системы

$$V = V_1 + V_2$$

постоянен, так как крышки C_1 и C_2 неподвижны. Следовательно,

$$dV_1 = -dV_2. \tag{6-21}$$

Наконец, предполагается, что между поршнем и стенками цилиндра трения нет.

Резберем случай, когда $p_1 = p_2$. Пусть поршень вследствие полученного бесконечно малого импульса начинает перемещаться в каком-нибудь направлении. Вызванные этим бесконечно малые изменения объемов dV_1 и dV_2 будут адиабатическими, и поэтому согласно сказанному выше

$$\left.\begin{aligned} dU_1 &= -p_2 dV_1;\ dU_2 = -p_1 dV_2 \\ \text{или} \qquad & \\ dU_1 + dU_2 &= 0;\ dU_1 = -dU_2, \end{aligned}\right\} \tag{6-22}$$

т. е. внутренняя энергия одной из систем уменьшается настолько же, насколько увеличивается внутренняя энергия дру-

гой. Это — передача энергии от одной системы к другой. Ввиду адиабатности процесса передача энергии здесь происходит в форме работы.

Другой случай, когда $p_1 \neq p_2$, не может быть здесь разобран, так как при $p_1 \neq p_2$ изменения объемов V_1 и V_2 связаны с возникновением кинетической энергии.

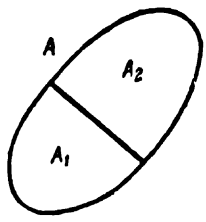
В рассмотренных двух случаях переход энергии от одной системы к другой осуществляется в форме тепла или в форме работы. Однако нетрудно представить себе и более общие случаи, когда переход энергии совершается одновременно и посредством работы и посредством тепла. Так, если поршень D (фиг. 6-5) является проводником тепла, а температуры систем A_1 и A_2 неодинаковы, то независимо от работы будет еще иметь место переход энергии в форме тепла, передаваемого через поршень.

6-5. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ЧАСТЕЙ. РАСЧЛЕНЕНИЕ ПРИРАЩЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

1°. Применяя первое начало, очень часто приходится выражать внутреннюю энергию системы посредством внутренних энергий частей системы.

Прежде всего нужно выяснить, что следует понимать под частью системы. Разберем несколько случаев. Неоднородная система жидкость — пар состоит из двух частей: жидкости и пара, каждая из которых однородна. Эти части занимают различные участки пространства.

Газы A_1 и A_2 (фиг. 6-6), отделенные друг от друга непроницаемой перегородкой, являются частями неоднородной системы A и тоже занимают различные участки пространства. По удалении перегородки получится однородная смесь; теперь газы A_1 и A_2 занимают один участок пространства — объем смеси.



Фиг. 6-6.

Наконец, всякую однородную систему можно мысленно разбить на части, занимающие различные участки пространства.

[6-Д]. Внутренняя энергия системы, части которой занимают различные участки пространства, равна сумме внутренних энергий частей.

Таким образом, внутренняя энергия — экстенсивный признак системы.

При этом части могут как угодно отличаться друг от друга: иметь неодинаковый состав, различные температуры и т. д.

Обозначим внутреннюю энергию системы A через U, а части A_k системы — через U_k.

Тогда по [6-Д]

$$U = \Sigma U_k = U_1 + U_2 + U_3 + \ldots + U_n. \qquad (6\text{-}23)$$

К системам, части которых занимают общий участок пространства, это положение вообще неприменимо. Так, например, если система A представляет собой смесь реальных газов B и C, а U_A, U_B и U_C — внутренние энергии смеси и газов B и C, каждая из которых занимает весь объем смеси, то

$$U_A \neq (U_B + U_C).$$

В этом мы убедимся позднее.

Из [6-Д] непосредственно следует, что в случае однородной системы, разбитой на несколько (n) частей,

$$U = \sum_1^n U_i. \qquad (6\text{-}24)$$

Из (6-24) непосредственно получается:

$$U = mu, \qquad (6\text{-}25)$$

где u — удельная внутренняя энергия однородной системы;
m — масса.

Чтобы прийти от (6-24) к (6-25), достаточно предположить, что система разбита на части, масса каждой из которых равна единице.

(6-25) вполне аналогична зависимости $V = mv$, связывающей объем, удельный объем и массу однородной системы.

В случае неоднородной системы, состоящей из n однородных частей,

$$U = \sum_1^n U_i, \qquad (6\text{-}26)$$

или, имея в виду, что

$$U_i = m_i u_i,$$

где m_i и u_i — масса и удельная внутренняя энергия i-той части,

$$U = \sum_1^n m_i u_i. \qquad (6\text{-}27)$$

Например, если индексы 1 и 2 относить соответственно к жидкости и пару, то внутренняя энергия системы жидкость — пар

$$U = m_1 u_1 + m_2 u_2,$$

совершенно так же как объем этой системы

$$V = m_1 v_1 + m_2 v_2.$$

6-6. СЛУЧАИ, КОГДА ТЕПЛОТА И РАБОТА НЕ ЗАВИСЯТ ОТ ПРОЦЕССА. ЗАКОНЫ ГЕССА

1°. Уже не раз было отмечено, что вообще теплота и работа зависят не только от начального и конечного состояний, но и от процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное.

Однако в ряде определенных случаев произведенная работа или сообщенная теплота вполне определяется начальным и конечным состояниями системы; например, при постоянном внешнем давлении

$$W_{e12} = -f(V_2 - V_1), \tag{6-28}$$

т. е. внешняя работа вполне определяется начальным и конечным объемами.

Весьма важные применения имеет теорема

[6-Е]. Если одна из двух величин Q_{12}, W_{e12} не зависит от процесса или равна нулю, то другая вполне определяется начальным и конечным состояниями системы.

Разберем оба возможных случая. Пусть, например, W_{e12} не зависит от процесса. Переписав (6-11) в таком виде:

$$U_2 - U_1 - W_{e12} = Q_{12}, \tag{6-29}$$

мы замечаем, что, если по условию W_{e12} не зависит от процесса, то левая часть (6-29) вполне определяется начальным и конечным состояниями, и поэтому Q_{12} то же должна вполне определяться начальным и конечным состояниями системы.

Левая часть (6-29) оказывается не зависящей от процесса еще тогда, когда $W_{e12} = 0$. Очевидно, в этом случае также Q_{12} будет зависеть только от начального и конечного состояний.

Таким образом, теорема [6-Е] полностью доказана.

2°. Мы ограничимся рассмотрением тех случаев, когда работу совершает только давление. Тогда, например, в изохорных процессах $W_{e12} = 0$, а если объем меняется, то согласно (6-28) при $f = \text{const}$ $W_{e12} = -f(V_2 - V_1)$, т. е. при постоянном

внешнем давлении внешняя работа не зависит от процесса. Следовательно, на основании доказанной теоремы

[6-Ж]. Если одно и то же изменение состояния может быть достигнуто различными изохорными процессами, то теплоты этих процессов будут одинаковыми.

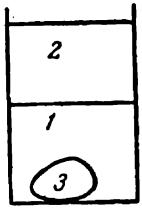
[6-З]. Если одно и то же изменение состояния может быть достигнуто посредством различных процессов, происходящих при постоянном внешнем давлении, то теплоты этих процессов будут одинаковыми.

Каждое из этих положений может быть названо правилом начального и конечного состояний.

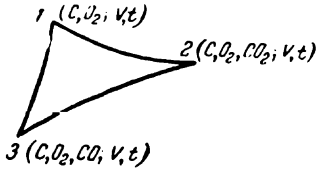
Следует указать, что оба эти процесса могут быть изотермическими.

Рассмотрим несколько таких процессов.

а) Пусть система состоит из трех агрегатных состояний одного и того же вещества (твердое, жидкое, газообразное), соответственно отмеченных индексами 3, 1, 2, и допустим, что



Фиг. 6-7.



Фиг. 6-8.

температура и давление системы (t и p) выбраны так, что имеет место равновесие, а внешнее давление f постоянно и равно p (фиг. 6-7). Возможны три процесса, в течение которых t и p постоянны:

плавление твердого тела; удельную скрытую теплоту этого процесса обозначим L_{31};

сублимация, т. е. непосредственный переход твердого тела в пар; L_{32} — удельная скрытая теплота сублимации;

парообразование, т. е. переход жидкости в пар; удельная скрытая теплота этого процесса L_{12}.

Очевидно, сублимация *32* может быть заменена последовательностью двух процессов: *31* (плавление) и *12* (парообразование), причем во всех процессах $f = p = \text{const}$. Согласно [6-З]

$$L_{32} = L_{31} + L_{12}, \tag{6-30}$$

т. е. при постоянном внешнем давлении скрытая теплота сублимации равна сумме скрытых теплот плавления и парообразования.

б) Пусть система состоит из кислорода и углерода; объем V и температура t системы постоянны. Приведя кислород и углерод в соприкосновение, можно часть их соединить в CO_2.

На фиг. 6-8 запятая между C и O_2 показывает, что в состоянии *1* кислород и углерод еще не соединились, в состоянии *2* часть C и O_2 образовали некоторое количество CO_2, а остальная часть C и O_2 — еще в свободном состоянии.

Но вместо непосредственного получения CO_2 можно сначала из C и O_2 получить соединение CO, а затем из CO и O_2 — CO_2

$$\left(C + O_2 = CO_2; \quad C + \frac{1}{2} O_2 = CO; \quad CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2\right).$$

Таким образом, последовательность изохорно-изотермических процессов *13* и *32* приводит к такому же изменению состояния, как и изохорно-изотермический процесс *12*. Обозначив через Q_{12}, Q_{13}, Q_{32} скрытые теплоты процессов *12*, *13*, *32*, можем на основании [6-Ж] написать:

$$Q_{12} = Q_{13} + Q_{32}. \tag{6-31}$$

Вот простой пример применения (6-31).

В смеси газов H_2 и Cl_2 образуется HCl согласно уравнению

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Эту реакцию можно осуществить:

а) изохорно-изотермически, причем скрытая теплота L_v, как известно, отрицательна;

б) изохорно-адиабатически, причем температура повышается.

Нам нужно показать на этом примере, что знак изменения температуры в изохорно-адиабатной реакции всегда противоположен знаку скрытой теплоты L_v той же реакции, осуществленной изохорно-изотермическим способом (об этом см. еще [6-Т]). Обозначим через *1* и *2* начальное состояние смеси H_2 и Cl_2 и состояние после изохорно-адиабатной реакции.

Мы можем от состояния *1* перейти к состоянию *2* посредством последовательности двух процессов изохорно-изотермического образования HCl (*13*) и изохорного изменения температуры (*32*) при постоянном составе; процесс *32* вполне возможен, так как в состояниях *2* и *3* состав системы одинаков: $Q_{13} = L_v$.

Согласно (6-31) $Q_{12} = Q_{13} + Q_{32} = L_v + Q_{32}$. Но процесс *12* — адиабатный, $Q_{12} = 0$; следовательно, $Q_{32} = -L_v$. Ввиду того что процесс *32* — изохорный,

$$Q_{32} = \int_{t_3}^{t_2} C_v\, dt = \int_{t_1}^{t_2} C_v\, dt, \text{ так как } t_3 = t_1.$$

Итак,

$$Q_{32} = -L_v = \int_{t_1}^{t_2} C_v\, dt.$$

Но $C_v > 0$ всегда; поэтому знак приращения $(t_2 - t_1)$ совпадает со знаком $(-L_v)$, т. е. знак приращения $(t_2 - t_1)$ противоположен знаку L_v. При $L_v < 0$ приращение температуры $(t_2 - t_1) > 0$.

в) В обычных условиях ангидрид серной кислоты SO_3 и окись бария BaO являются твердыми телами и поэтому в реакцию

$$BaO + SO_3 = BaSO_4 \qquad (6\text{-}32)$$

не вступают. Чтобы получить $BaSO_4$ из BaO и SO_3, можно растворить каждое из этих соединений в воде и смешать полученные растворы. При этом реакция (6-32) происходит в воде и образовавшийся сернокислый барий $BaSO_4$, нерастворимый в воде, осаждается.

Итак, в состоянии *1* система содержит твердые тела — BaO, SO_3 — и воду. Процесс *12* состоит в растворении BaO в части воды; в состоянии *2* имеем: SO_3, воду и раствор BaO в воде. В процессе *23* ангидрид SO_3 растворяется в оставшейся части воды; в состоянии *3* система состоит из двух растворов. Процесс *34* состоит в смешении растворов, в результате чего осаждается $BaSO_4$ в твердом виде; если BaO и SO_3 взять в стехиометрических количествах, то в состоянии *4* система состоит из чистой воды и твердого осадка $BaSO_4$.

Сравнив состояния *1* и *4* и зная, что состояния воды в них вполне одинаковы, нетрудно представить себе процесс *14* (в действительности неосуществляемый), в котором твердые BaO и SO_3 исчезают и появляется $BaSO_4$ в твердом виде.

Какова скрытая теплота Q_{14} воображаемого процесса *14*?

Процессы *12*, *23* и *34* легко осуществляются при постоянном внешнем давлении f; они могут быть также осуществлены при постоянном объеме V. Так как в случае протекания процесса при постоянном давлении изменение объема очень мало, а следовательно, мала и работа $-f(V_4 - V_1)$, то в обоих случаях величина теплоты практически одинакова.

Поэтому имеем:

$$Q_{14} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34}.$$

По данным эксперимента при граммоле BaO и граммоле SO_3 $Q_{12} = -27{,}800$ *ккал*; $Q_{23} = -37{,}4$ *ккал*.

$Q_{34} = -36{,}8$ *ккал*, и поэтому $Q_{14} = -102{,}00$ *ккал*.

3°. Пусть система (фиг. 6-9) состоит из двух газов: A' и A'', которые в состоянии *1* отделены непроницаемой перегородкой D, имеют одинаковую температуру t, объемы V_1', V_1'' и массы m_1', m_1''. Объем всей системы $V = V_1' + V_1''$ постоянен.

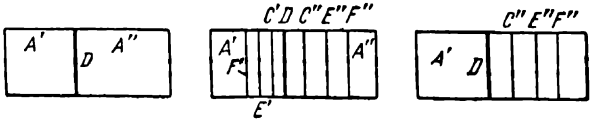
В состоянии *2* система представляет собой однородную смесь A этих газов, температура, объем и масса которой t, V, $m = m_1' + m_1''$; весовые доли газов A' и A'' в этой смеси

$$\sigma' = \frac{m_1'}{m}; \quad \sigma'' = \frac{m_2''}{m}.$$

На фиг. 6-9 для смешения газов A' и A'' достаточно удалить диафрагму D. На фиг. 6-10 диафрагмы C', E', F', ... делят газ A' на n равных частей, масса каждой из которых $\frac{m_1'}{n}$, а диафрагмы C'', E'', F'', ... делят газ A'' на n равных частей, масса каждой из которых $\frac{m_1''}{n}$. Если сначала удалить

диафрагму D, а затем, попарно, диафрагмы C', C''; E', E'' и т. д., то количество смеси будет увеличиваться постепенно, а весовые доли газов A' и A'' в смеси в течение всего процесса смешения постоянно будут равны σ' и σ''.

Наконец (фиг. 6-11), можно представить себе, что диафрагм C', E', F', ... нет и только газ A'' делится диафрагмами C'', E'', F'', ... на части. Тогда последовательным удалением диа-



Фиг. 6-9. Фиг. 6-10. Фиг. 6-11.

фрагм D, C'', E'', F'', ... образуется смесь A, масса которой постепенно возрастает от m_1' до $m_1' + m_1''$; параллельно с увеличением смеси увеличивается и весовая доля газа A'' в ней: от 0 до σ''.

Во всех этих процессах изохорного смешения ($V = \text{const}$) теплота смешения Q_{12} одна и та же.

4°. Еще до того, как было высказано первое начало термодинамики, Гесс предложил правило, которое в ряде случаев вполне отвечало данным эксперимента. Это правило гласит:

> [6-И]. Если одно и то же изменение химического состава может быть осуществлено различными изотермическими способами, то скрытая теплота всех этих процессов одинакова.

Оно не строго точно, так как теплота вообще зависит от процесса и, как было установлено, становится независимой от него только в том случае, если постоянны объем системы или внешнее давление.

Внеся это уточнение, мы вместо одного правила Гесса [6-И] получим два точных закона Гесса:

> [6-К]. Если одно и то же изменение химического состава системы может быть осуществлено различными изохорно-изотермическими способами, то скрытая теплота этих процессов одна и та же.
>
> [6-Л]. Если одно и то же изменение химического состава системы может быть осуществлено различными изотермическими способами, в течение которых внешнее давление постоянно, то скрытая теплота этих процессов одна и та же.

Оба эти закона оказываются частными случаями [6-Ж] и [6-З].

То обстоятельство, что правило Гесса в его первоначальной формулировке, не будучи строго точным, нередко подтверждается данными эксперимента, объясняется тем, что когда реакция протекает изобарно, то обычно соответствующая ей внешняя работа составляет малую часть теплоты реакции. Если это имеет место, можно пренебречь внешней работой по сравнению с теплотой реакции, и результаты при изохорно-изотермическом процессе и при $f = \text{const}$ будут совпадать.

6-7. ПРИМЕНЕНИЯ РАВЕНСТВА (6-18) К СИСТЕМАМ С ТРЕМЯ ПАРАМЕТРАМИ

1°. Необходимо начать с указания на одно существенное обстоятельство.

Все действительные процессы необратимы и происходят с конечной скоростью; вследствие этого возникают кинетическая энергия и неоднородность системы. Если неоднородность выражается в неодинаковости температур различных точек системы, то нельзя говорить о температуре системы, изменении этой температуры; ввиду этого такие выражения, как, например,

$$U = f(m, t, V); \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt,$$

теряют смысл.

Иногда неоднородность проявляется в неодинаковости давлений в различных точках системы; при этом теряют смысл понятия „давление системы", „изменение давления системы" и все те зависимости, в которых фигурируют p и dp.

В обычных условиях температура одинакова во всех точках равновесной системы; во всех точках такой системы обычно считается одинаковым и давление; то же имеет место относительно других интенсивных признаков.

Поэтому при определении вызванного необратимым процессом изменения какого-либо признака, пользуясь тем, что эти изменения вполне определяются начальным и конечным состояниями, делают два предположения:

а) состояния *1* и *2* являются равновесными;

б) система может быть переведена из состояния *1* в состояние *2* не только посредством рассматриваемого необратимого процесса, но и каким-то обратимым способом.

Первое предположение делает законными пользование выражениями, содержащими t, p и их изменения, а второе позволяет применять при определении изменений признаков все зависимости, выведенные для обратимых процессов.

Этот очень эффективный прием, само собой разумеется, годен только для определения изменений признаков системы, а не количества теплоты или работы в необратимом процессе.

Только что указанным приемом замены необратимых процессов обратимыми мы будем постоянно пользоваться; во избежание недоразумений нужно всегда помнить об этом.

2°. Рассмотрим некоторую систему, описываемую тремя параметрами (например, однородную систему постоянного состава), и за эти параметры примем m, V, t, причем m постоянно.

Так как $dm = 0$, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt \tag{6-33}$$

и (6-18) перепишется так:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt = DQ + DW_e. \tag{6-34}$$

Допустим, что в системе происходит изохорный процесс; тогда

$$dV = 0;\ DW_e = 0;\ DQ = C_v\, dt,$$

и (6-34) примет вид (необходимо помнить о приеме, указанном в § 6-7,1°):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt = C_v\, dt \tag{6-35}$$

или, по сокращении на dt,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = C_v. \tag{6-36}$$

Согласно § 6-3, 3° частные производные внутренней энергии — функции состояния; поэтому результат (6-36) можно формулировать так:

[6-М]. В системе с тремя параметрами теплоемкость C_v изохорного процесса является функцией состояния. Эта функция равна частной производной внутренней энергии по температуре при $V = \text{const}$.

Будучи функцией состояния, теплоемкость C не зависит от каких-либо частных особенностей процесса, приведшего систему в данное состояние. В частности, C_v нисколько не зависит от того, будет ли этот процесс обратимым или необратимым, например любой изохорный процесс окажется необратимым, если температура окружающей среды отличается на конечную величину от температуры системы. Возможны, конечно, и другие причины необратимости.

Введем (6-36) в (6-34); тогда для любой системы с тремя параметрами можем написать, помня о § 6-7, 1°:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV + C_v\, dt = DQ + DW_e. \qquad (6\text{-}37)$$

3°. Процесс, в течение которого внутренняя энергия системы не изменяется:

$$U = \text{const}; \quad dU = 0,$$

называется изодинамическим (или изоэнергетическим).

Следовательно, в изодинамическом процессе

$$dU = DQ + DW_e = 0.$$

Всякий процесс, в котором $DQ + DW_e = 0$, будет изодинамическим и, наоборот, в изодинамическом процессе

$$DQ + DW_e = 0.$$

Это условие будет выполнено, если элементарные теплота и внешняя работа порознь равны нулю, т. е.

$$DQ = 0; \quad DW_e = 0. \qquad (6\text{-}38)$$

Таким образом, расширение в пустоту [при котором (6-38) имеет место] является изодинамическим процессом.

На основании (6-37) во всяком элементарном изодинамическом процессе в произвольной системе, зависящей от трех параметров, если этот процесс начинается из состояния равновесия,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV + C_v\, dt = 0. \qquad (6\text{-}39)$$

Если ограничиться рассмотрением расширения в пустоту, то $dV > 0$ к тому же $C_v > 0$, и поэтому из (6-39) следует, что в этом процессе $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$ и dt должны иметь разные знаки.

Но частные производные вполне определяются состоянием. Таким образом, полученный результат означает, что по знаку изменения температуры при расширении в пустоту можно заключить, как зависит внутренняя энергия системы от объема.

[6-Н]. Если при расширении в пустоту температура системы понижается, то производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$ положительна: $dt < 0$; $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t > 0$; если температура повышается, производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$ отрицательна: $dt > 0$; $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t < 0$.

Наконец, если температура вовсе не изменяется, то производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$ равна нулю: $dt = 0$; $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = 0$.

Последнее имеет место в случае идеального газа. Действительно, расширение идеального газа в пустоту не вызывает изменения температуры ($dt = 0$).

[6-О]. При постоянной температуре частная производная внутренней энергии идеального газа по объему равна нулю:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = 0; \tag{6-40}$$

поэтому [см. (6-37)]

$$dU = C_V dt = DQ + DW_e. \tag{6-41}$$

Так как (6-40) имеет место в любом состоянии идеального газа, то отсюда вытекает, что в противоположность всем другим системам с тремя параметрами, внутренняя энергия которых зависит от параметров m, V, t, внутренняя энергия идеального газа зависит только от m и t. Согласно (6-25) $U = mu$, где u — удельная внутренняя энергия. Следовательно, удельная внутренняя энергия идеального газа—функция одной только температуры.

Таким образом, если в материально изолированном идеальном газе ($m = \text{const}$), исходя из одного и того же состояния, осуществить совершенно различные процессы, вызывающие одинаковые изменения температуры, то и приращение внутренней энергии во всех этих процессах будет одинаковым.

Следствия, вытекающие из (6-40), полностью разобраны в гл. 10, посвященной свойствам идеального газа.

Здесь следует только указать, что по (6-41) dU и dt обращаются в нуль одновременно, т. е. в идеальном газе изодинамический процесс оказывается всегда изотермическим, и наоборот. Отсюда следует:

[6-П]. В любом изотермическом процессе, протекающем в идеальном газе, сумма извне полученного тепла и внешней работы равна нулю.

4°. Рассмотрим материально изолированную систему ($m = \text{const}$), объем которой поддерживается постоянным, и предположим, что других внешних сил, кроме давления, нет. В этих условиях внешняя работа равна нулю, и согласно первому началу

$$U_2 - U_1 = Q_{12},$$

т. е. изохорное сообщение одного и того же количества теплоты вызовет одно и то же изменение внутренней энергии.

Установить же изменения других признаков системы на основании только этого равенства мы не можем.

Между тем можно представить различные случаи. Так, изохорное сообщение тепла могло бы вызвать только измене-

ние температуры или только изменение состава или же изменение и температуры и состава.

В этом отношении системы, характеризуемые тремя параметрами, отличаются от систем с большим числом параметров. В самом деле, когда число параметров равно трем, можно в качестве их принять m, V, U. Очевидно, при $m = \text{const}$ и $V = \text{const}$ количеством сообщенной теплоты Q_{12} вполне определяются внутренняя энергия U_2 в конечном состоянии и само конечное состояние.

Таким образом, приходим к следующему заключению:

[6-Р]. Если, исходя из одного и того же состояния системы с тремя параметрами, сообщить ей различными изохорными способами одно и то же количество тепла, то всем этим способам соответствует одно и то же конечное состояние[1].

Это, в частности, означает, что конечное состояние не зависит вовсе от того, будет ли изохорное сообщение теплоты обратимым или нет.

6-8. ПРИМЕНЕНИЯ РАВЕНСТВА (6-18) К СИСТЕМАМ, ЧИСЛО ПАРАМЕТРОВ КОТОРЫХ БОЛЬШЕ ТРЕХ

1°. Если число параметров системы больше трех и за параметры приняты m, V, t, x, y, ..., то мы получим (так как $m = \text{const}$):

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial t} dt + \frac{\partial U}{\partial x} dx + \\ + \frac{\partial U}{\partial y} dy \ldots = DQ + DW_e; \qquad (6\text{-}42)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{v, x, y \ldots} dt = C_{v, x, y \ldots} dt, \qquad (6\text{-}43)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{v, x, y \ldots} = C_{v, x, y \ldots}. \qquad (6\text{-}44)$$

(6-44) означает, что каково бы ни было число параметров системы, теплоемкость изохорного процесса является функцией состояния и равна частной производной внутренней энергии по температуре.

2°. Пусть в системе, параметры которой m, V, t, x, y, ..., происходит процесс, в течение которого изменяется только параметр x.

[1] Имеется в виду состояние системы после того, как она придет в равновесие и станет однородной (см. § 6-7, 1°).

Тогда (6-42) примет вид:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{t, v, y \ldots} dx = D_{t, v, y \ldots} Q,$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{t, v, y \ldots} = \left(\frac{DQ}{dx}\right)_{t, v, y \ldots}. \qquad (6\text{-}45)$$

При $t = \text{const}$ и $V = \text{const}$ производная $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{t, v, y \ldots} = \left(\frac{DQ}{dx}\right)_{t, v, y \ldots}$ представляет собой скрытую теплоту изохорно-изотермического изменения параметра x на единицу при постоянном y. Обозначив эту скрытую теплоту через $L_{v, y}$, имеем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{t, v, y} = L_{v, y \ldots}. \qquad (6\text{-}46)$$

[6-С]. Если число параметров системы больше трех и в это число входят объем и температура, то скрытая теплота процесса, в котором из всех параметров изменяется только x, равна частной производной внутренней энергии по x и является функцией состояния.

Приведем пример, отчасти разобранный в § 6-6, 3°. Газы A' и A'' (фиг. 6-10) смешиваются последовательным удалением диафрагм D; C', C''; E', E''; ... При этом увеличивается масса смеси, а весовые доли σ' и σ'' газов A' и A'' в смеси остаются постоянными.

За параметры этой системы могут быть приняты: температура t, одинаковая во всех частях системы; объем V всей системы; общая масса m системы; масса μ смеси A, постепенно увеличивающаяся от 0 до m, и одна из величин σ', σ'', m_1', m_1''.

Итак, за параметр x, входящий в равенства (6-42) — (6-46), мы примем массу смеси μ, а за параметр y — одну из постоянных величин σ', σ'', m_1', m_1''.

В § 6-6, 3° предполагалось, что газы A' и A'' не способны вступить в реакцию. Вместо этого можно предположить, что A' и A'' — две жидкости, что A' — твердое тело, растворяющееся в жидкости A'', что A' и A'' — газы, способные дать новое химическое соединение. В последующем, говоря „смешение", будем иметь в виду любую из только что перечисленных возможностей. Зависимости (6-42) — (6-46) будут справедливы во всех этих случаях.

Заменив в (6-44), (6-46) и (6-42) x и y через μ и постоянную величину m_1' и положив $dy = dm_1' = 0$, найдем соответственно (опуская индекс m_1'):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{v,\,\mu\,\ldots} = C_{v,\,\mu}; \tag{6-47}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{t,\,v} = L_v; \tag{6-48}$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V}dV + L_v d\mu + C_{v,\mu}\,dt = DQ + DW_e. \tag{6-49}$$

3°. Всегда можно предположить, что смешение газов A' и A'' производится адиабатно и изохорно ($DQ=0$; $dV=0$, $DW_e=0$).

Очевидно, изохорно-адиабатный процесс ($DQ = 0$, $DW_e = 0$) будет вместе с тем и изодинамическим ($dU = 0$) и, наоборот, изохорно-изодинамический процесс ($dV = 0$; $DW_e = 0$; $dU = 0$) будет и адиабатным.

Отметив индексами a, v адиабатность и изохорность, имеем из (6-49):

$$d_{a,\,v}U = L_v d\mu + C_{v,\mu}dt = 0. \tag{6-50}$$

Так как μ — масса смеси, количество которой постоянно увеличивается, то $d\mu > 0$.

Кроме того, теплоемкость при постоянном объеме не может быть отрицательной ($C_{v,\mu} > 0$).

Поэтому из (6-50) следует, что L_v и dt должны иметь различные знаки. Этот существенный результат можно записать так:

> [6-Т]. При изохорно-адиабатном (или, что то же, изохорно-изодинамическом) смешении неодинаковых веществ приращение dt температуры имеет знак, противоположный знаку теплоты L_v изохорно-изотермического смешения.
>
> Если же одна из величин dt и L_v равна нулю, то и другая должна равняться нулю.

Следующий пример может иллюстрировать это положение. Пусть A' и A'' — водород и кислород; при смешении эти газы вступают в реакцию:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

— образуется вода. Известно, что скрытая теплота изохорно-изотермического образования воды из H_2 и O_2 отрицательна. Известно также, что при изохорно-адиабатном образовании воды из H_2 и O_2 имеет место весьма сильное повышение температуры.

Итак, в этом примере $L_v<0$; $dt>0$; знаки L_v и dt оказываются разными, как и должно быть.

4°. Производная $\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{t,v}$ показывает приращение внутренней энергии системы при изохорно-изотермическом увеличении массы смеси на единицу. Попробуем ее вычислить.

Пусть μ, μ', μ'' — массы смеси и образующих ее газов A' и A''; m' и m'' — массы A' и A'', еще не вошедшие в смесь; m_1' и m_1'' — массы A' и A'' в системе перед началом смешения. Тогда

$$\mu=\mu'+\mu'';$$

весовые доли σ' и σ'' газов A' и A'' в смеси

$$\sigma'=\frac{\mu'}{\mu}\ ;\quad \sigma''=\frac{\mu''}{\mu}\ ; \tag{6-51}$$

$$\left.\begin{aligned} m'+\mu'=m_1'=\text{const},\quad m''+\mu''=m_1''=\text{const};\\ d\mu'=-dm';\qquad d\mu''=-dm''. \end{aligned}\right\} \tag{6-52}$$

При принятом нами способе смешения посредством постепенного удаления диафрагм D; C', C'' и т. д. (фиг. 6-10) весовые доли σ' и σ'' постоянны; также постоянны температура системы и давления газов A', A'' и A.

Поэтому (6-51) и (6-52) дают:

$$\left.\begin{aligned} \mu'=\sigma'\mu;\quad d\mu'=-dm'=\sigma' d\mu;\\ \mu''=\sigma''\mu;\quad d\mu''=-dm''=\sigma'' d\mu. \end{aligned}\right\} \tag{6-53}$$

Теперь мы можем вычислить приращение внутренней энергии системы при увеличении массы смеси на $d\mu$.

Обозначим удельные внутренние энергии газов A', A'' и A через u', u'' и u. Тогда внутренняя энергия системы

$$U=m'u'+m''u''+\mu u.$$

Но удельные энергии можно рассматривать как функции температуры и давления, которые при смешении не изменяются. Поэтому приращению масс m', m'', μ на dm', dm'' и $d\mu$ соответствует приращение внутренней энергии

$$dU=u'dm'+u''dm''+u\,d\mu,$$

или по (6-53)

$$dU=(u-\sigma'u'-\sigma''u'')\,d\mu.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{t,v}=u-(\sigma'u'+\sigma''u''). \tag{6-54}$$

По (6-48) имеем:

$$L_v = u - (\sigma' u' + \sigma'' u'').$$

Но скрытая теплота L_v изохорно-изотермического смешения вообще не нуль ($L_v \neq 0$); поэтому в общем случае

$$u \neq \sigma' u' + \sigma'' u''.$$

Чтобы лучше представить себе смысл полученного неравенства, обратимся к фиг. 6-12. В левой части сосуда содержится σ' $г$ газа A', а в правой части — σ'' $г$ газа A'', причем $\sigma' + \sigma'' = 1$ $г$ и газы имеют одинаковую температуру.

Внутренняя энергия этой системы, объем которой $v = V' + V''$, равна

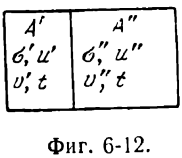
$$\sigma' u' + \sigma'' u''.$$

По удалении диафрагмы образуется 1 $г$ смеси A, температура, объем и внутренняя энергия которой будут:

$$t;\ v = V' + v'' \text{ и } u.$$

По только что сказанному вообще $u \neq \sigma' u' + \sigma'' u''$.

Таким образом, когда газы A' и A'' разделены, т. е. каждый из них занимает отдельный участок пространства, внутренняя энергия образуемой ими системы в общем случае отличается при тех же t и V от внутренней энергии их смеси, в которой оба газа занимают один участок пространства.



Фиг. 6-12.

На это важное обстоятельство и было указано в конце § 6-5, 1°.

5°. Сравним изохорно-адиабатное смешение с изохорно-изотермическим.

В первом случае смешения является вместе с тем изодинамическим:

$$dV = 0;\ dW_e = 0;\ dQ = 0;\ dU = 0;\ dt \neq 0,$$

так как известно, что вообще адиабатические процессы сопровождаются изменением температуры.

Во втором (изохорно-изотермическое смешение)

$$dV = 0;\ dW_e = 0;\ dQ = Ld\mu = dU \neq 0.$$

Из сопоставления этих двух случаев следует:

а) При изохорно-изотермическом смешении тепло сообщается только на изменение внутренней энергии (а это изменение имеет место потому, что внутренняя энергия каждого газа зависит от температуры и объема).

б) В частном случае, когда изохорно-адиабатическое смешение оказывается и изотермическим, имеем:

$$dt = 0;\ 0 = dQ = Ld\mu = dU,$$

т. е. такое смешение будет изодинамическим и его скрытая теплота равна нулю.

Когда изохорно-изотермическое смешение оказывается и адиабатным,

$$dU = 0 \text{ и } L = 0.$$

6-9. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. Наблюдениями установлено, что когда реальные газы A' и A'' мало отклоняются от состояния идеального газа, изменение температуры при их адиабатно-изохорном смешении мало и тем меньше, чем A' и A'' ближе к состоянию идеального газа.

Отсюда следует заключить:

[6-У]. Адиабатно-изохорное смешение идеальных газов не вызывает никакого изменения температуры.

Приняв это допущение, мы на основании [6-Т] должны также принять:

[6-Ф]. Скрытая теплота изохорно-изотермического смешения идеальных газов равна нулю:

$$L_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{v,t} = 0.$$

Здесь μ — масса смеси (согласно обозначениям § 6-8).

Переписав выражение (6-49) для случая приращения внутренней энергии:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v}\,dV + \frac{\partial U}{\partial \mu}\,d\mu + \frac{\partial U}{\partial t}\,dt$$

и приняв во внимание [6-Ф], видим, что при всяком изохорном смешении идеальных газов ($dV = 0$)

$$d_v U = \frac{\partial U}{\partial t}\,dt.$$

Отсюда вытекает:

[6-Х]. Всякое изохорно-изотермическое смешение идеальных газов будет изодинамическим:

$$U = \text{const при } V = \text{const и } t = \text{const}.$$

Таким образом, если до смешения идеальные газы A' и A'' имеют одинаковую температуру t, объемы V' и V'', внутренние энергии U', U'', а температура, объем и внутренняя энергия их смеси t, $V = V' + V''$ и U, то

$$U = U' + U''. \qquad (6\text{-}55)$$

В § 6-8 было показано, что в случае, когда A' и A''—не идеальные газы, а какие-либо другие тела, то при изохорно-изотермическом смешении (6-55) не имеет места. Следовательно, [6-X] и (6-55) выражают характерную особенность смесей идеальных газов. Так как смесь идеальных газов тоже является идеальным газом, то полученные выше результаты справедливы в случае смеси не только двух, но и какого-угодно числа идеальных газов.

2°. Для справедливости (6-55) необходимо только одно условие, а именно, чтобы смешиваемые газы были идеальными; отдельные же признаки газов (их массы, объемы и т. д., кроме одинаковости температур, необходимой для изотермичности процесса смешения) никакого значения не имеют.

Представим себе, что смешивается два газа A' и A'' посредством постепенного удаления диафрагм D, C'', E'' и т. д. (фиг. 6-11). Если принять массу газа A'' равной нулю, то в правой части цилиндра будет пустота, и вместо смешения газов A' и A'' будет иметь место „расширение газа A в пустоту".

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

[6-Ц]. Адиабатное расширение идеального газа в пустоту не вызывает изменения его температуры.

Всякое изотермическое изменение объема идеального газа будет изодинамическим.

На основании изложенного можно, не изменяя внутренней энергии смешиваемых газов и их смеси, изменять как угодно их объемы при постоянной температуре. Поэтому условие изохорности становится ненужным, и можно высказать следующее положение:

[6-Ч]. Всякое изотермическое смешение идеальных газов будет изодинамическим, т. е. если смесь и все смешиваемые идеальные газы имеют одну и ту же температуру, то внутренняя энергия смеси равна сумме внутренних энергий смешиваемых газов.

6-10. ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ СИСТЕМЫ (ЭНТАЛЬПИЯ)

1°. В термодинамике, помимо внутренней энергии, рассматривается еще другой признак системы, напоминающий внутреннюю энергию, но чаще последней используемый в технике.

Чтобы прийти к этому признаку, представим себе, что в произвольной системе совершается механически обратимый процесс (§ 5-5). Как известно, необходимым условием обратимости процесса является одинаковость внешнего давления f и давления системы p:

$$f = p.$$

При этом элементарная внешняя работа

$$DW_e = -fdV = -pdV$$

и первое начало напишется так:

$$dU = DQ - pdV. \tag{6-56}$$

Прибавим к левой части $d(pV)$, а к правой—равную этому дифференциалу сумму $pdV + Vdp$.

Тогда, так как

$dU + d(pV) = d(U + pV)$, имеем: $d(U+pV) = DQ + Vdp$, (6-57)

U, p и V — признаки системы. Следовательно, $U + pV$— тоже признак системы.

Этот признак называется энтальпией или теплосодержанием.

Обозначив теплосодержание через H, имеем:

$$H = U + pV; \tag{6-58}$$

в обратимых процессах

$$dH = DQ + Vdp. \tag{6-59}$$

2°. Прежде всего, как и в случае внутренней энергии, мы принимаем.

[6-Ш]. Теплосодержание системы, состоящей из частей, занимающих различные участки пространства, равно сумме теплосодержаний этих частей.

Отсюда непосредственно следует, что если теплосодержание, удельное теплосодержание и массу k-той части системы обозначить через

$$H_k,\ h_k,\ m_k, \quad \text{то} \quad H_k = m_k h_k, \tag{6-60}$$

и теплосодержание всей системы

$$H = \Sigma H_k = \Sigma m_k h_k. \tag{6-61}$$

Чтобы установить другие основные свойства теплосодержания, поступим так же, как в § 6-5, 6-7 и 6-8, с целью выяснить свойства внутренней энергии.

Рассматривая системы с тремя параметрами и имея в виду исследование свойств внутренней энергии, мы выбрали параметрами m, V, t.

Остановимся на особенностях этих параметров, чтобы сделать такой же удобный выбор параметров при выяснении свойств теплосодержания. Прежде всего в материально изо-

лированных системах масса m постоянна. Поэтому, когда m входит в число параметров, полный дифференциал внутренней энергии состоит из двух членов:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial t} dt.$$

Удобство включения объема V в число параметров состоит в том, что работа внешнего давления выражается через $(-fdV)$, и при $V=\text{const}$ и $dV=0$ в уравнении первого начала

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial t} dt = DQ + DW_e$$

выпадают слагаемые $\frac{\partial U}{\partial V} dV$ и DW_e в левой и правой частях и, таким образом, остается:

$$d_v U = \frac{\partial U}{\partial t} dt = D_v Q.$$

Параметр же t удобен тем, что при изменении только температуры элементарное количество тепла $D_v Q = C_v dt$, где коэффициент C_v имеет простой физический смысл.

Отсюда ясно, что при исследовании свойств теплосодержания наиболее целесообразной является группа m, p, t. Действительно, при этом выборе параметров и $m = \text{const}$ дифференциал теплосодержания будет:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial t} dt. \tag{6-62}$$

Сравним это с (6-59):

$$dH = DQ + Vdp. \tag{6-59}$$

При $dp=0$ в правой части каждого из равенств выпадает по одному члену и остается:

$$d_p H = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p dt = D_p Q. \tag{6-63}$$

Но когда

$$p = \text{const}, \quad D_p Q = C_p dt,$$

где C_p — теплоемкость системы при постоянном давлении; поэтому, сократив на dt, имеем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p = C_p. \tag{6-64}$$

Взяв только крайние члены (6-63), получаем равенство

$$d_p H = D_p Q, \tag{6-65}$$

показывающее, что

[6-Щ]. В механически обратимых изобарных процессах приращение теплосодержания системы равно полученному извне количеству тепла.

Когда система отдает тепло, т. е. $D_p Q < 0$, теплосодержание уменьшается. (6-64) можно формулировать таким образом:

[6-Ы]. В системе с тремя параметрами теплоемкость C_p изобарного обратимого процесса является функцией состояния системы и равна частной производной теплосодержания по температуре при $p = \text{const}$.

Утверждение, что C_p — функция состояния, следует из (6-64), так как все частные производные теплосодержания — функции состояния.

3°. Пусть число параметров системы больше трех. Если за параметры приняты m, p, t, x, y, ..., то

$$dH = \frac{\partial H}{\partial p}\,dp + \frac{\partial H}{\partial t}\,dt + \frac{\partial H}{\partial x}\,dx + \frac{\partial H}{\partial y}\,dy + \ldots;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{p,\,x,\,y\ldots} = C_{p,\,x,\,y\ldots}; \qquad (6\text{-}66)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{t,\,p,\,y\ldots} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{t,\,p,\,y\ldots}$$

или, если обозначить скрытую теплоту изобарного изменения параметра x на единицу через $L_{p,\,y\ldots}$, то

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{t,\,p,\,y\ldots} = L_{p,\,y\ldots} \qquad (6\text{-}67)$$

(6-66) и (6-67) означают:

[6-Э]. Если в число параметров системы входит давление, то теплоемкость процесса, в котором из всех параметров изменяется только температура системы, является функцией состояния, которая равна частной производной теплосодержания по температуре.

[6-Ю]. Если в число параметров системы входят давление и температура, то скрытая теплота процесса, в котором из всех параметров изменяется только x, равна частной производной теплосодержания по x и является функцией состояния.

В качестве примера, как и в § 6-8, можно привести различные способы смешения газов, растворение твердого тела в жидкости, смешение двух жидкостей и т. п., но теперь условие изохорности заменяется условием изобарности.

Рассмотрим другой пример. Пусть в системе жидкость — пар обратимое парообразование происходит изобарно-изотермическим образом. Обозначив массу пара через m'' и положив $x=m''$, имеем взамен (6-67):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial m''}\right)_{t,p}=L_p, \tag{6-68}$$

где L_p — удельная скрытая теплота парообразования.

В случае идеального газа $pV=nRT$, и поэтому из (6-58) следует:

$$H=U+nRT. \tag{6-69}$$

Пусть идеальный газ является смесью идеальных газов A_1, $A_2, \ldots, A_r, \ldots, A_k$. Тогда, если U и n — внутренняя энергия и число граммолей смеси, а U_r и n_r — внутренняя энергия и число граммолей газа A_r, то

$$n=n_1+n_2+\ldots+n_k$$

и

$$U=U_1+U_2+\ldots+U_k;$$

поэтому

$$H=U+nRT=(U_1+n_1RT)+(U_2+n_2RT)+\ldots+(U_k+n_kRT),$$

т. е.

$$H=H_1+H_2+\ldots+H_k, \tag{6-70}$$

где H и H_r — энтальпия всей смеси и идеального газа A_r.

6-11. ТЕПЛОЕМКОСТИ C_v И C_p

1°. Согласно (6-36), если состояние системы определяется параметрами m, V, t и $m=\text{const}$, то

$$C_v=\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v; \tag{6-71}$$

если число параметров больше трех и параметрами служат m, V t, x, $y, \ldots$, то по (6-44)

$$C_{v,x,y\ldots}=\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{v,x,y\ldots}, \tag{6-72}$$

Очевидно, в случае однородной системы, заменив теплоемкость и внутреннюю энергию всей системы удельной теплоемкостью c_v и удельной внутренней энергией, получим:

$$c_v=\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_v; \quad c_{v,x,y\ldots}=\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{v,x,y\ldots}. \tag{6-73}$$

Если система состоит из частей, масса и объем каждой из которых постоянны, то, обозначив через U_k, m_k, V_k, C_{v_k} внутреннюю энергию, массу, объем k-той части и ее теплоемкость при постоянном объеме, по (6-71) получим:

$$\left(\frac{\partial U_k}{\partial t}\right)_{v_k} = C_{v_k},$$

а по (6-23)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \sum \left(\frac{\partial U_k}{\partial t}\right)_{v_k}$$

поэтому

$$C_v = \Sigma C_{v_k} \tag{6-74}$$

или, положив

$$C_{v_k} = m_k c_{v_k},$$

$$C_v = \Sigma m_k c_{v_k}. \tag{6-75}$$

Подробная формулировка (6-74) такова:

[6-Я]. Если система состоит из несмешивающихся частей, масса и объем каждой из которых постоянны, теплоемкость C_v системы равна сумме теплоемкостей C_{v_k} частей.

Как было указано в § 6-5, внутренняя энергия смеси в общем случае не равна сумме внутренних энергий смешиваемых частей, взятых при той же температуре; поэтому (6-74) вообще неприменимо к смесям.

Однако внутренняя энергия смеси идеальных газов равна сумме внутренних энергий смешиваемых газов, т. е.

$$U = \Sigma U_k;$$

поэтому

$$C_v = \Sigma C_{k,v}, \tag{6-76}$$

где $C_{k,v}$ — теплоемкость газа A_k, участвующего в смеси.

2°. Так как по (6-64)

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p \tag{6-77}$$

и (6-77) совершенно аналогична (6-71), то каждая из зависимостей (6-72)—(6-76) имеет свой аналог, в котором C_v или c_v заменены через C_p или c_p.

Итак, имеем:

$$C_p = \Sigma C_{p_k}; \tag{6-78}$$

$$C_{p_k} = m_k c_{p_k};$$

$$C_p = \Sigma m_k c_{p_k}. \tag{6-79}$$

6-12. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПРАВИЛ НАЧАЛЬНОГО И КОНЕЧНОГО СОСТОЯНИЙ

1°. В § 6-6 был рассмотрен ряд случаев изохорно-изотермического изменения состава системы.

При этом мы видели, что состав системы иногда можно характеризовать одним параметром x. При смешении двух жидкостей или двух газов за x можно принять количество образовавшейся смеси; если происходит химическая реакция, за x можно принять число граммолей химического соединения и т. д.

Пусть за параметры рассматриваемой системы выбраны m, V, t, x (причем $m = \text{const}$). Согласно предыдущему теплоемкость C_{vx} системы в процессе, в течение которого из всех параметров изменяется только t, и скрытая теплота процесса, в котором изменяется только x, являются функциями состояния. Поэтому, если C_{vx} соответствует значениям m V t, x параметров а $C_{vx'}$ — значениям m, V, t, x' этих параметров, то вообще $C_{vx} \neq C_{vx'}$.

Так, например, предположим, что система состоит из смеси n_1 граммолей N_2, n_2 граммолей O_2 и n_3 граммолей NO_2. Эти газы будем считать идеальными и пусть $x = n_3$. Согласно (6-76)

$$C_{vx} = n_1 c_1 + n_2 c_2 + n_3 c_3$$

где c_1, c_2 и c_3 — молярные теплоемкости N_2, O_2 и NO_2 при постоянном объеме.

Пусть при постоянных m, V, t произойдет реакция, в результате которой n_3 увеличится на Δn_3, а n_1 и n_2 уменьшатся соответственно на Δn_1 и Δn_2.

Таким образом,

$$x' = n_3' = n_3 + \Delta n_3.$$

Изменившемуся значению x' соответствует теплоемкость

$$C_{vx} = (n_1 - \Delta n_1)\, c_1 + (n_2 - \Delta n_2)\, c_2 + (n_3 + \Delta n_3)\, c_3.$$

Очевидно,

$$C_{vx} - C_{vx'} = c_3 \Delta n_3 - c_1 \Delta n_1 - c_2 \Delta n_2, \qquad (6\text{-}80)$$

т. е. $C_{vx'}$, действительно, не равна C_{vx}.

Совершенно таким же образом скрытая теплота Q_{vt} изохорно-изотермического изменения состава (при котором параметр x переходит от значения x до x') вообще зависит от постоянной температуры t этого процесса.

Так, если реакция

$$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$$

происходит один раз при температуре t, а другой раз при температуре t', то соответствующие этим температурам скрытые теплоты Q_{vt}, $Q_{vt'}$ в общем случае неодинаковы.

2°. Легко показать, что если

$$C_{vx'} = C_{vx},$$

то и

$$Q_{vt'} = Q_{vt},$$

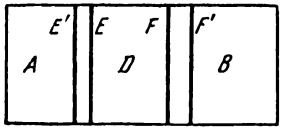
т. е. что если теплоемкость не зависит от состава, то скрытая теплота не зависит от температуры.

Так же легко показать, что в общем случае

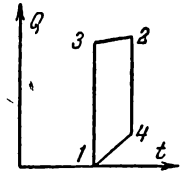
$$\left(\frac{\partial Q_{vt}}{\partial t}\right)_{vx} = C_{vx'} - C_{vx}. \qquad (6\text{-}81)$$

Пусть (фиг. 6-13) в состоянии *1* система состоит из тел A, B и количества x тела D, полученного в результате частичного смешения A и B; объем и температура системы V и t.

В состоянии *2* количество x' тела D больше x. С целью увеличения x удаляем диафрагмы E и F, вследствие чего



Фиг. 6-13.



Фиг. 6-14.

количество A, заключенное между диафрагмами E и E', и количество B, заключенное между F и F', смешиваются и образуют новое количество D; объем и температура в состоянии *2* будут V и $t' \neq t$.

Из состояния *1* в состояние *2* можно перевести систему двумя способами — последовательностью процессов *13* и *32* и *14* и *42* (фиг. 6-14).

Процесс *13*: изохорно-изотермическое увеличение параметра x от x до x' при температуре t; скрытую теплоту этого процесса обозначим через Q_{vt}.

Процесс *32*: повышение температуры от t до $t' = t + dt$ при $V = \text{const}$ и $x' = \text{const}$; теплота этого процесса равна $C_{vx'}dt$.

Процесс *14*: повышение температуры от t до $t'=t+dt$ при $V=\text{const}$ и $x=\text{const}$; теплота этого процесса равна $C_{vx}\,dt$.

Процесс *42*: изохорно-изотермическое увеличение x от x до x' при $t'=\text{const}$ (осуществленное посредством удаления E и F); скрытую теплоту этого процесса обозначим через $Q_{v,\,t+dt}$.

Так как все эти процессы изохорны, то

$$Q_{132}=Q_{142},$$

т. е.

$$Q_{vt}+C_{vx'}dt=C_{vx}dt+Q_{v,\,t+dt}. \tag{6-82}$$

Из (6-82) непосредственно видно, что если

$$C_{vx'}=C_{vx},$$

то и

$$Q_{v,\,t+dt}=Q_{vt}.$$

(6-82) можно переписать так:

$$Q_{v,\,t+dt}-Q_{vt}=(C_{vx'}-C_{vx})\,dt.$$

Так как скрытая теплота изохорно-изотермического процесса — функция состояния, то

$$Q_{v,\,t+dt}-Q_{vt}=\left(\frac{\partial Q_{vt}}{\partial t}\right)_v dt;$$

поэтому, сократив на dt, получим зависимость (6-81):

$$\left(\frac{\partial Q_{vt}}{\partial t}\right)_v=C_{vx'}-C_{vx}.$$

Здесь $C_{vx'}$ и C_{vx} — теплоемкости всей системы; Q_{vt} — скрытая теплота изохорно-изотермического увеличения количества D от x до x'.

Для краткости будем писать Q_v, C_v' и C_v соответственно вместо Q_{vt}, $C_{vx'}$ и C_{vx}; тогда вместо (6-81) будем иметь:

$$\left(\frac{\partial Q_v}{\partial t}\right)_v=C_v'-C_v. \tag{6-83}$$

3° Предположим, что изохорность процессов *13*, *32*, *14*, *42* (фиг. 6-13) заменена постоянством внешнего давления f и давление системы $p=f$.

Тогда *13* будет процессом изобарно-изотермического изменения параметра x от x до x' при температуре t; *42* — процессом изобарно-изотермического изменения параметра x от x до x' при температуре $t+dt$.

В процессе *32* температура изобарно повышается от t до $t+dt$ при $x'=\text{const}$, а в процессе *14* изобарное повышение температуры от t до $t+dt$ происходит при $x=\text{const}$.

По предыдущему (§ 6-6), вследствие того что процесс изобарный,

$$Q_{132}=Q_{142};$$

$$Q_{132}=Q_{pt}+C_{px'}dt;\quad Q_{142}=C_{px}dt+Q_{p,\,t+dt}.$$

Таким образом, получим зависимость, вполне аналогичную (6-81):

$$\left(\frac{\partial Q_{pt}}{\partial t}\right)_p=C_{px'}-C_{px} \tag{6-84}$$

или после замены (с целью упрощения) Q_{pt}, $C_{px'}$ и C_{px} через Q_p, C'_p и C_p:

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial t}\right)_p=C'_p-C_p. \tag{6-85}$$

(6-81) и (6-84) или (6-83) и (6-85) являются применением правил начального и конечного состояний.

Представляет значительный интерес то обстоятельство, что иногда можно установить разность теплоемкостей C'_v-C_v (или C'_p-C_p) и в том случае, когда C'_v и C_v в отдельности неизвестны.

Это имеет место, например, в (6-80): если молярные теплоемкости c_1, c_2, c_3 известны и даны Δn_3, Δn_1 и Δn_2, то, вовсе не зная чисел граммолей n_1, n_2 и n_3 и, следовательно, теплоемкостей $C_v=n_1c_1+n_2c_2+n_3c_3$ и $C'_v=(n_1-\Delta n_1)c_1+(n_2-\Delta n_2)c_2+(n_3+\Delta n_3)c_3$, мы имеем разность C'_v-C_v.

4°. Часто экспериментальное определение скрытых теплот изменения состава связано с бо́льшими трудностями, чем измерение теплоемкостей. Поэтому задача установления скрытых теплот посредством теплоемкостей представляет значительный практический интерес.

Формулы (6-83) и (6-85) позволяют решить эту задачу. Умножим, например, в (6-83) обе части на d_vt; тогда

$$d_vQ_v=(C'_v-C_v)\,d_vt \tag{6-86}$$

и

$$\int d_vQ_v=\int(C'_v-C_v)\,dt+B_v,$$

где B_v — константа интегрирования.

Обозначив $\int d_v Q_v$ через Q_v, получим:

$$Q_v = \int (C'_v - C_v)\, dt + B_v. \qquad (6\text{-}87)$$

При заданных объеме и составах x, x' теплоемкости C'_v и C_v (как функции состояния) будут функциями температуры. Когда вид этих функций известен, нахождение интеграла

$$\int (C'_v - C_v)\, dt$$

не представляет трудности и (6-87) выражает Q_v в функции температуры. Значение константы B_v (которая в действительности является функцией V, x и x', имеющих постоянные значения) можно установить, если известно значение Q_v при какой-либо одной температуре. Физический смысл B_v ясен: B_v — значение скрытой теплоты $Q_{v,0}$ при температуре t_0, при которой интеграл $\int (C'_v - C_v)\, dt$ равен нулю.

Совершенно таким же образом интегрирование (6-85) приводит к зависимости

$$Q_p = \int (C'_p - C_p)\, dt + B_p, \qquad (6\text{-}88)$$

где B_p — константа интегрирования.

5°. Примеры. а) Определить скрытую теплоту изобарного замерзания переохлажденной воды при $t = -10°$ С, $p = 1$ *ат*.

Обозначим через c'_p и c_p средние удельные теплоемкости льда и воды между температурами 0 и $-10°$ С. Тогда в этом температурном интервале

$$\int (c'_p - c_p)\, dt = (c'_p - c_p)\, t$$

и (6-88) напишется так:

$$Q_p = (c'_p - c_p)\, t + B_p.$$

По экспериментальным данным

$$c'_p = 0{,}48 \text{ } кал/г\ град; \quad c_p = 1 \text{ } кал/г\ град.$$

Удельная скрытая теплота замерзания воды при

$$p = 1 \text{ } ат \text{ и } t = 0° \text{ С} \quad Q_{p,0} = -80 \text{ } кал/г.$$

Отсюда находим:

при

$$t = 0 \quad Q_{p,0} = B_p = -80$$

и

$$Q_p = -0{,}52t - 80;$$

при

$$t = -10° \text{ С} \quad Q_p = -74{,}8 \text{ } кал/г.$$

б) В смеси идеальных газов A_2, B_2, AB происходит реакция

$$A_2 + B_2 = 2AB. \tag{6-89}$$

Зная молярные теплоемкости c_1, c_2 и c_3 газов A_2, B_2, AB, определить в функции температуры скрытую теплоту Q_v изохорно-изотермического образования моля газа AB.

Теплоемкости идеальных газов часто выражают посредством степенных температурных рядов. Пусть

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= a + a_1 t + a_2 t^2 + \dots; \\ c_2 &= b + b_1 t + b_2 t^2 + \dots; \\ c_3 &= \gamma + \gamma_1 t + \gamma_2 t^2 + \dots, \end{aligned}\right\} \tag{6-90}$$

где a, a_1, $a_2, \dots$, b, $b_1, b_2, \dots$, γ, γ_1, $\gamma_2, \dots$ — постоянные величины.

Тогда при образовании моля газа AB приращения чисел граммолей газов AB, A_2, B_2 будут согласно (6-89):

$$1; \quad -\frac{1}{2}; \quad -\frac{1}{2}$$

Поэтому на основании (6-80)

$$C'_v - C_v = 1c_3 - \frac{1}{2} c_1 - \frac{1}{2} c_2;$$

воспользовавшись (6-90), находим:

$$C'_v - C_v = \left(\gamma - \frac{a+b}{2}\right) + \left(\gamma_1 - \frac{a_1 + b_1}{2}\right) t + \left(\gamma_2 - \frac{a_2 + b_2}{2}\right) t^2 \dots$$

или, если обозначить постоянные соответственно через δ, δ_1, δ_2, то

$$C'_v - C_v = \delta + \delta_1 t + \delta_2 t^2 + \dots$$

Таким образом, по (6-87)

$$Q_v = \int (\delta + \delta_1 t + \delta_2 t^2 + \dots)\, dt + B_v = \delta t + \frac{\delta_1 t^2}{2} + \frac{\delta_2 t^3}{3} + \dots + B_v.$$

Допустим, что известно численное значение $Q_{v,0}$ при $t = 0$. Тогда $B_v = Q_{v,0}$, и мы окончательно получаем:

$$Q_v = Q_{v,0} + \delta t + \frac{\delta_1 t^2}{2} + \frac{\delta_2 t^3}{3} + \dots$$

6-13. О РАБОТАХ М. В. ЛОМОНОСОВА

1°. В § 1-13 было уже указано, что в эпоху М. В. Ломоносова гипотеза о том, что материя состоит из частиц, была довольно распространена, но еще не стала действенной: за редкими исключениями свойства тел объяснялись не этой гипотезой, а представлениями о специфических субстанциях, т. е. различных всепроникающих, невесомых жидкостях, легко перетекающих из одного тела в другое и тем вызывающих изменения в их свойствах.

Таких субстанций насчитывали немало (световая субстанция, теплород, флогистон, электрические и магнитные жидкости); количество каждой из них предполагалось постоянным.

Так, например, все тепловые явления — и в первую очередь изменение температуры — приписывались изменению в теле количества теплорода. Самой слабой стороной теплородной теории было следующее: при трении двух тел или при их неупругом соударении повышается температура обоих тел; это должно было бы означать одновременное увеличение количества теплорода в обоих телах; между тем раз его общее количество в природе считалось постоянным, то в указанных случаях единственно возможным должно было бы оказаться его перераспределение между обоими телами и, следовательно, повышение температуры в одном теле и понижение — в другом.

Несмотря на несостоятельность теплородной теории, ею пользовались вплоть до окончательного установления первого начала термодинамики в 40-х годах прошлого столетия (Майер, Джоуль, Гельмгольц).

Ломоносов был решительным противником специфических субстанций, не сомневался в правильности атомистической гипотезы, в присущем частицам материи движении, и в своих исследованиях исходил из этого.

Однако весьма важным результатам, к которым он пришел, мы обязаны не только последовательности и искусству, с которыми он применял атомистическую гипотезу, но и сочетанию последней с тем всеобъемлющим законом, который был им впервые высказан в письме к Л. Эйлеру от 5 июля 1748 г.:

„Но все изменения, совершающиеся в природе, происходят таким образом, что сколько к чему прибавилось, столько же отнимается от другого. Так сколько к одному телу прибавится вещества, столько же отнимется от другого...

Сей... закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своей силою другое, столько же оные (т. е. силы) у себя теряет, сколько сообщает другому, которое движение от него получает“

Чтобы оценить исключительное значение этого закона, достаточно вспомнить, что и теперь, спустя 200 лет после Ломоносова, после тех разительных перемен, которые претерпела физика, в ней самую существенную роль играют некоторые „законы сохранения“

Так, в современной физике признается постоянство (т. е. закон сохранения) электрического заряда, считаются неизменными количество движения и момент количества движения (законы сохранения количества движения и момента количества движения) и т. д.

Ломоносов, формулируя свой закон, не перечислил всех величин, которые „сохраняются", а только упомянул некоторые из них в качестве примеров. Один из примеров — закон сохранения вещества — был им впоследствии тщательно проверен экспериментально (1756 г.).

Вторично высказанный Лавуазье в 1773 г., спустя 17 лет после того, как он был опубликован Ломоносовым, этот закон стал одним из самых основных в химии и физике.

Нам трудно было бы теперь пытаться самим решить, что означает „сила движения". Однако сохранились письменные свидетельства, подтверждающие, что под „силой движения" Ломоносов понимал кинетическую энергию [1].

Следует указать еще на два важных результата, к которым пришел Ломоносов. Весьма убедительными рассуждениями он показал, что теплота — результат внутреннего движения частиц тела.

При сообщении телу теплоты (без совершения внешней работы) должна увеличиваться кинетическая энергия его частиц, а с другой стороны, повышается температура. Но скорости частиц тела могут быть как угодно велики, следовательно, температура тела тоже может быть как угодно высокой.

Между тем, если скорости частиц станут равными нулю, то дальнейшее понижение температуры невозможно; таким образом, Ломоносов первый пришел к мысли о наинизшей температуре, теперь называемой температурой абсолютного нуля.

Согласно Ломоносову частицы тела B, погруженного в тело A, не могут начать двигаться со скоростями, большими, чем скорости частиц A; следовательно, при погружении „холодного" тела B в „горячее" тело A температура B не может стать выше температуры A.

Эти два результата весьма существенны для второго начала.

7°. Очень близко подошел к первому началу русский химик Г. Гесс, закон которого приведен в § 6-6. Этот закон

---

[1] 1. Румовский, ученик Л. Эйлера, пишет последнему: „... он (Ломоносов) доказывает, что количество движения не пропорционально массе, умноженной на квадрат скорости". (Акад. В. Стеклов, Ломоносов, Издательство Гржебина, 1922, Берлин — Петербург — Москва).

Следовательно, под количеством движения Ломоносов, вероятно, понимал, произведение массы на скорость.

2. В сделанном Ломоносовым переводе физики Вольфа имеются следующие строки: „... с движением тел местным соединена двигающая сила, которая по Лейбницеву изобретению пропорциональна квадрату скорости...". (Б. Кузнецов, Ломоносов, Лобачевский, Менделеев, стр. 45.)

был высказан в 1840 г., т. е. за 2—3 года до установления первого начала, и в настоящее время рассматривается как следствие последнего (см. вывод [6-Ж]).

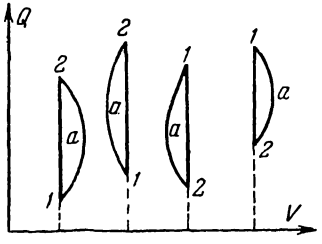
Однако и, наоборот, из закона Гесса можно прийти к первому началу.

ЗАДАЧИ

6-1. В координатной системе $f - V$, где f — внешнее давление, изобразить совершаемые газом обратимые циклы *1231* и *1421*, причем *12* — изотерма, *23* и *14* — изохоры, а в процессах *31* и *42* внешнее давление постоянно.

Определить знаки теплот Q_{1231} и Q_{1241} и знак разности $Q_{1231} - Q_{1241}$.

6-2. В эксперименте Джоуля по определению механического эквивалента теплоты груз опускается очень медленно и при этом от цилиндра



Фиг. 6-15.

с жидкостью, в котором вращается валик с лопатками, отводится тепло с такой скоростью, что состояние жидкости оказывается неизменным.

Изменяется ли в этом процессе внутренняя энергия жидкости?

Зная вес груза P, определить внешнюю работу при опускании груза на $h = h_1 - h_2$, где h_1 и h_2 — высоты груза над полом в моменты 1 и 2; определить количество Q_{12} тепла, соответствующее опусканию груза на h.

6-3. В течение цикла, совершающегося в системе, находящейся в тепловом общении с телами $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n$, внешняя работа равна W_e. Эти тела заключены в одну адиабатную оболочку.

Определить сумму теплот, полученных в течение цикла телами $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n$ от системы и друг от друга.

6-4. В обратимом процессе *1a2* $V_2 = V_1$, а теплота и приращение внутренней энергии равны Q_{12} и $\Delta_v U = U_2 - U_1$.

На фиг. 6-15 изображены все возможные случаи. Определить в каждом из них знак разности $\Delta_v U - Q_{12}$. Вывести общее правило, применимое ко всем четырем случаям.

6-5. Показать, что обратимо-адиабатический и изодинамический процессы, имеющие общее начало, не могут привести к одному и тому же конечному состоянию системы.

6-6. На диаграмме $p - V$ *1b2* — линия обратимого процесса, причем точки *1* и *2* принадлежат одной и той же изодинаме. Зная W_{e1b2}, определить Q_{1b2}.

6-7. На диаграмме $p-V$ *123* и *1453* — обратимые процессы, причем *14* и *53* — изохоры, а давление на изобаре *45* является средней ординатой линии *123*.

Показать, что $Q_{123}=Q_{1453}$.

Показать, что если *123* — изодинама, то $Q_{1453}=$ площ. *a123ba*, где *a1* и *b3* — соответственно ординаты точек *1* и *3*.

Указание. Сделать рисунок, соответствующий условиям задачи; использовать понятие средней ординаты.

6-8. Произвольные конечные процессы *ea* и *eb* оканчиваются в точках *a* и *b*, принадлежащих обратимой адиабате *ab*, причем $V_b>V_a$.

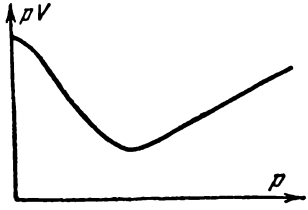
Показать, что приращение внутренней энергии в процессе *ea* больше приращения внутренней энергии в процессе *eb*.

Выяснить, зависит ли разность этих приращений от расположения точки *e*?

6-9. Конечные процессы *ea* и *eb* оканчиваются на изохоре *ab*, причем температура в точке *b* выше температуры в точке *a*.

Показать, что приращение внутренней энергии в процессе *eb* больше приращения внутренней энергии в процессе *ea*.

6-10. В обратимом цикле *12341*, совершаемом произвольной системой, *23* и *41* — адиабаты, причем на диаграмме $p-V$ линия *23* выше линии *41*; *12* и *34* — произвольные процессы.



Фиг. 6-16.

Определить знак суммы теплот $Q_{12}+Q_{34}$ и знак разности $|Q_{12}|-|Q_{34}|$. (В технике осуществляются такие циклы, в которых *12* и *34* являются изохорами и изобарами или *12* — изобарой, *34* — изохорой).

Указание. Сделать рисунок.

6-11. Обратимые изобары *12* и *34* заключены между обратимыми адиабатами *13* и *24*; на этих изобарах приращения энтальпии соответственно равны H_2-H_1 и H_4-H_3. Определить, какое из этих приращений больше.

6-12. В идеальном газе совершается обратимый цикл *12341*, в котором *12* и *34* — изобары, а *23* и *41* — изохоры. Вычислить $Q=\oint dQ$, считая теплоемкости C_v и C_p постоянными и приняв, что $T_2=\alpha T_1$; $T_3=\beta T_2$, где коэффициенты α и β могут иметь любые положительные значения. Вычислить $W_e=\oint dW_e$ и убедиться, что $W_e+Q=0$.

Задавшись различными значениями коэффициентов α и β, построить цикл *12341* на диаграмме $p-V$ (например, $\alpha=\frac{3}{2}$; $\beta=2$; $\alpha=\frac{1}{2}$; $\beta=\frac{3}{2}$; $\alpha=\frac{1}{2}$; $\beta=\frac{1}{2}$ и т. д.).

6-13. При низких температурах изотерма газов на диаграмме $pV-p$ имеет вид, как на фиг. 6-16. Можно ли выбрать на изотерме три пары точек: *a*, *b*; *e*, *f*; *i*, *k*, отвечающих следующим требованиям:

$$H_b-H_a<U_b-U_a;\quad H_f-H_e=U_f-U_e;\quad H_k-H_i>U_k-U_i.$$

6-14. В двух отделениях сосуда содержится по одинаковому числу n граммолей хлора и водорода, имеющих одну и ту же температуру t. По удалении диафрагмы, отделяющей газы друг от друга, происходит изохорно-адиабатное образование хлористого водорода и температура повышается до t'.

Показать, что при температуре t внутренняя энергия $2n$ граммолей хлористого водорода меньше суммы внутренних энергий n граммолей водорода и n граммолей хлора.

Привести аналогичный пример.

Указание. Во всяком изохорно-адиабатном процессе внутренняя энергия постоянна.

6-15. Показать, что если изохорно-адиабатное увеличение признака x повышает температуру системы, то изохорно-изотермическое увеличение признака x уменьшает внутреннюю энергию.

Подходит ли под это общее положение пример, рассмотренный в предыдущей задаче?

Решение. Рассмотрим соотношение

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{v,a}\left(\frac{dx}{DQ}\right)_{v,t}\left(\frac{DQ}{dt}\right)_{v,x}=-1,$$

где индекс a означает „в адиабатном процессе".

По условию задачи $d_{v,a}t>0$, если $d_{v,a}x>0$, т. е.

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{v,a}>0;\quad\left(\frac{DQ}{dt}\right)_{v,x}=C_{v,x}>0,$$

так как теплоемкость всякого изохорного процесса положительна, если система находится в состоянии устойчивого равновесия [см. (5-13)].

Поэтому

$$\left(\frac{dx}{DQ}\right)_{v,t}<0,\text{ или }\left(\frac{DQ}{dx}\right)_{v,t}<0.$$

Но в любом изохорном процессе $DQ=dU$; следовательно, $D_{v,t}Q=d_{v,t}U$ и, значит, $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{v,t}<0$, т. е. при $d_{v,t}x>0$ должно быть: $d_{v,t}U<0$, что и требовалось доказать.

6-16. Показать, что если изобарно-изотермическое увеличение некоторого признака x вызывает увеличение энтальпии, то изобарно-адиабатное увеличение x вызовет понижение температуры системы.

Указание. Целесообразно сопоставить эту задачу с задачей 6-15, рассмотреть соотношение, аналогичное тому, которое привело к решению задачи 6-15, и иметь в виду, что $C_p>0$ всегда.

6-17. Пусть x — один из признаков системы. Показать, что скрытая теплота изотермического увеличения x и изменение температуры при адиабатном увеличении x различны по знаку или одинаковы по знаку в зависимости от знака теплоемкости системы при $x=\text{const}$.

Привести примеры.

Указание. Установить отличие этой задачи от задачи 6-15. Помнить, что теплоемкость может быть отрицательной, воспользоваться соотношением, аналогичным соотношению, использованному в задаче 6-15.

6-18. Приняв за параметры V, t, x, где x характеризует состав системы, имеем: $U=f(V,t,x)$; $U'=f(V,t,x')$.

Выяснить смысл разности $U'-U$ и вывести (6-81).

Аналогичным образом вывести (6-85).

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРВОГО НАЧАЛА К ОБРАТИМЫМ ПРОЦЕССАМ

7-1. ВЫРАЖЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА В СЛУЧАЕ МЕХАНИЧЕСКИ ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

1°. В § 5-5, 3° мы назвали механически обратимыми такие процессы, в течение которых силы трения вовсе не совершают работы, кинетическая энергия пренебрежимо мала и

$$DW_e = -DW_i = -pdV \tag{7-1}$$

Термически обратимые процессы — это те, при которых температура во всех частях системы одинакова и бесконечно мало отличается от температуры окружающей среды. Если эти условия не соблюдены, то процесс будет термически необратимым, а следовательно, и вообще необратимым, если он даже механически обратим.

2°. Уравнение первого начала

$$dU = DQ + DW_e \tag{7-2}$$

применимо ко всем — обратимым и необратимым — элементарным процессам. Как было показано ранее, необходимым условием обратимости является равенство давления системы p и внешнего давления f. В этом случае

$$DW_e = -DW_i = -pdV.$$

Из (7-1) заключаем, что в этом случае уравнение первого начала пишется так:

$$\left.\begin{aligned} dU &= DQ - DW_i; \\ dU &= DQ - pdV; \\ DQ &= dU + pdV \end{aligned}\right\} \tag{7-3}$$

Условия (7-3) необходимы, но не всегда достаточны для обратимости элементарных процессов.

3°. Из (7-3) непосредственно вытекает важное заключение:

[7-А]. Если переход из одного состояния в другое может быть осуществлен как посредством полностью обратимого процесса, так и посредством только механически обратимого процесса, изображаемых одной и той же линией в координатной системе $p - V$, то обоим процессам соответствует одинаковое количество тепла.

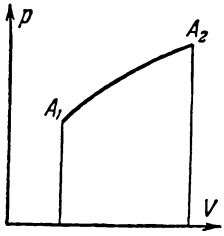
Действительно, пусть (фиг. 7-1) A_1A_2 — линия этих процессов по диаграмме $p - V$; U_1, V_1 и U_2, V_2 — соответственно

внутренняя энергия и объем системы в состояниях *1* и *2*. Тогда по (7-3)

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + \int\limits_{A_1A_2} pdV,$$

где Q_{12} — теплота процесса.

Правая часть этого равенства, а значит, и Q_{12} совершенно не зависят от того, является ли процесс A_1A_2 полностью или только механически обратимым. Следовательно, предложение [7-А] доказано.



Фиг. 7-1.

Во всех изохорных процессах $DW_e = 0$, $DW_i = 0$ (так как $dV = 0$); таким образом, $DW_e = DW_i$, т. е. условие (7-1) выполнено [1].

Отсюда видим, что в случае изохорных процессов [7-А] совпадает с ранее выведенным положением [6-Ж]: „Тепло изохорного процесса зависит только от начального и конечного состояний системы (и нисколько не зависит от термической обратимости процесса). [7-А] применимо к любому циклу, удовлетворяющему условиям (7-3), и приводит к результату:

[7-Б]. Тепло, полученное системой в течение механически обратимого цикла, равно работе давления системы и измеряется площадью контура цикла на диаграмме $p - V$.

Все последующие выводы этой главы опираются на равенства (7-3).

В дальнейшем — до конца этой главы — будем под словом „обратимый" понимать также процессы, механически обратимые, т. е. удовлетворяющие [7-А].

7-2. ТЕОРЕМЫ О ТЕПЛОТЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

1°. Пусть состояния a и b системы бесконечно близки, т. е. значения любого признака z системы в этих состояниях отличаются друг от друга не более чем на бесконечно малую dz первого порядка

$$z_b - z_a = dz.$$

(Очевидно, некоторые из признаков могут вовсе не измениться; изменения других признаков окажутся бесконечно малыми второго и высшего порядков: но ни один признак

[1] В химически неоднородных системах условие $V = \text{const}$ не обеспечивает механической обратимости процессов и должно быть дополнено другим.

не должен измениться на конечную величину.) Таким образом, приращения внутренней энергии, объема, давления, температуры и т. д. при переходе из состояния a в состояние b

$$dU = U_b - U_a;\ dV = V_b - V_a;\ dp = p_b - p_a$$

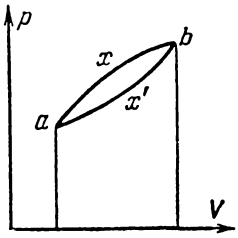
будем рассматривать как бесконечно малые первого порядка.

Предположим, что переход из точки a в точку b можно осуществить посредством двух элементарных обратимых процессов: axb и $ax'b$ (фиг. 7-2).

Обозначим бесконечно малые величины, связанные с процессами axb и $ax'b$, соответственно через d, D и d', D'.

Тогда по (7-2) в процессах axb и $ax'b$ имеем:

$$\left.\begin{aligned} dU &= DQ + DW_e;\\ d'U &= D'Q + D'W_e. \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}4)$$



Фиг. 7 2.

Но приращение внутренней энергии, как и любого другого признака z, вполне определяется начальным и конечным состояниями (и вовсе не зависит от процесса, переводящего систему из одного состояния в другое), т. е.

$$dU = d'U;\ dz = d'z,$$

и поэтому из (7-4) следует:

$$DQ - D'Q = D'W_e - DW_e. \qquad (7\text{-}5)$$

В случае обратимости процессов axb и $ax'b$ из (7-1) и (7-5) получаем:

$$DQ - D'Q = DW_i - D'W_i, \qquad (7\text{-}6)$$

где DW_i измеряется площадью $AaxbBA$, $D'W_i$ — площадью $Aax'bBA$, а разность $DW_i - D'W_i$ — площадью $axbx'a$:

$$DW_i - D'W_i = \text{площ. } axbx'a. \qquad (7\text{-}7)$$

Так как dp и dV приняты нами за бесконечно малые первого порядка, то и длины линий процессов axb и $ax'b$ следует рассматривать тоже как бесконечно малые первого порядка, а площадь

$$axbx'a = \varepsilon_2$$

будет бесконечно малой не ниже второго порядка.

Таким образом, по (7-6) и (7-7)

$$DQ - D'Q = \varepsilon_2, \qquad (7\text{-}8)$$

где ε_2 не ниже второго порядка малости.

Пренебрегая бесконечно малыми второго и высших порядков, имеем:

$$DQ = D'Q. \tag{7-9}$$

(7-9) означает следующее:

[7-В]. Если переход системы из состояния a в бесконечно близкое состояние b можно осуществить несколькими обратимыми элементарными процессами, то с точностью до бесконечно малых не ниже второго порядка теплоты этих процессов равны.

Теорема [7-В] справедлива только в случае обратимых элементарных процессов. В самом деле, в общем случае, когда процессы могут быть и необратимыми, нужно пользоваться равенством (7-5), в котором разность работ $D'W_e - DW_e$ элементарных процессов axb и $ax'b$ может быть не второго, а первого порядка малости. Так, если система — идеальный газ, $ax'b$ — процесс расширения в пустоту, а axb — процесс обратимого изотермического расширения, то

$$D'W_e = 0;\ DW_e = -DW_i = -pdV;$$

разность

$$D'W_e - DW_e = +pdV$$

(как и dV) — бесконечно малая первого порядка (а не второго) и поэтому не может быть отброшена.

Здесь целесообразно сравнить формулу (7-9) с соответствующей формулой для приращения какого-нибудь признака системы. Так как приращение признака зависит только от начального и конечного состояний, то при всех условиях (конечны или элементарны процессы, обратимы они или необратимы) имеем:

$$\Delta z = z_b - z_a; \tag{7-10}$$

если же процессы элементарны (все равно обратимы или нет), то

$$d'z = dz. \tag{7-10'}$$

(7-10′) по форме вполне совпадает с (7-9). Однако нужно помнить, что (7-10′) применима ко всем элементарным процессам, имеющим общие начало и конец, а (7-9) — только к обратимым. Равенству (7-10) должно было бы соответствовать равенство

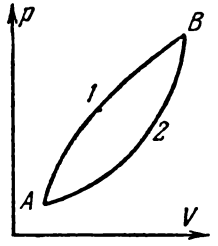
$$Q_{A1B} = Q_{A2B} \tag{7-11}$$

для теплоты, сообщенной системе в конечных процессах $A1B$ и $A2B$ (фиг. 7-3). Однако (7-11) вообще неправильно, так

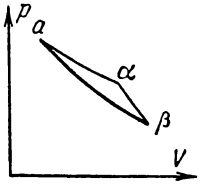
как сообщенная извне теплота не является признаком системы. (7-11) оказывается справедливым только в тех частных случаях, когда сообщенная теплота равна приращению некоторого признака; например, в любом процессе AB, в котором $W_{\varepsilon AB}=0$,

$$Q_{AB}=U_B-U_A.$$

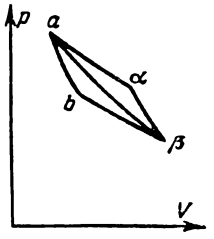
2°. Предположим, что $a\alpha\beta$ состоит из последовательности элементарных обратимых процессов $a\alpha$ и $\alpha\beta$ (фиг. 7-4). Тогда,



Фиг. 7-3.



Фиг. 7-4.



Фиг. 7-5.

обозначив бесконечно малые величины, относящиеся к процессам $a\alpha$ и $\alpha\beta$, соответственно через D' и D'', видим, что теплота процесса $a\alpha\beta$ равна

$$D'Q+D''Q,$$

и вместо (7-8) и (7-9) получим:

$$DQ-(D'Q+D''Q)=\varepsilon_2, \tag{7-12}$$

или (пренебрегая величиной ε_2)

$$DQ=D'Q+D''Q. \tag{7-13}$$

(7-13) можно высказать так:

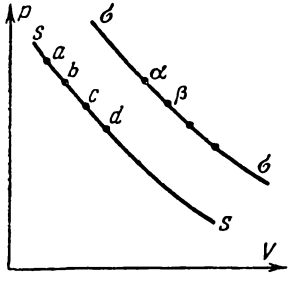
[7-Г]. Если каждый из произвольных элементарных процессов $a\beta$, $a\alpha$ и $\alpha\beta$ обратим, то с точностью до бесконечно малых не ниже второго порядка теплота DQ процесса $a\beta$ равна сумме теплот $D'Q$ и $D''Q$ процессов $a\alpha$ и $\alpha\beta$.

Пусть $\alpha\beta$ — элементарный обратимый адиабатический процесс (фиг. 7-5); тогда

$$D''Q=0 \text{ и } DQ=D'Q, \text{ т. е.}$$

[7-Д]. Если состояния α и β расположены на одной и той же обратимой адиабате (фиг. 7-5), то бесконечно малые теплоты элементарных обратимых процессов $a\alpha$ и $a\beta$ равны (с точностью до бесконечно малых не ниже второго порядка).

Этот результат может быть несколько обобщен. Проведем через точку a обратимую адиабату (фиг. 7-5) и возьмем на ней точку b, бесконечно близкую к a. Теперь имеем пару бесконечно близких точек (α и β) на одной адиабате и пару бесконечно близких точек (a и b) — на другой, причем обе адиабаты обратимы.



Фиг. 7-6.

Очевидно, результат [7-Г] относится не только к процессам $a\alpha$ и $a\beta$, но и к процессам βa, βb или ввиду их обратимости к процессам $a\beta$, $b\beta$.

Таким образом, теплоты процессов $a\beta$ и $b\beta$ должны быть равны (с точностью до бесконечно малых не ниже второго порядка). Более подробно этот важный результат можно формулировать так (фиг. 7-6):

[7-Е]. Пусть обратимые адиабаты s и σ бесконечно близки друг к другу и на s выбран элементарный участок ab.

Бесконечно малые теплоты всех обратимых элементарных процессов, начинающихся на участке ab адиабаты s и кончающихся на адиабате σ, равны (с точностью до бесконечно малых не ниже второго порядка) и, следовательно, имеют один знак.

Разобьем мысленно адиабату s на бесконечно малые участки ab, bc, cd, ... (фиг. 7-6). Теорема [7-Е] применима к каждому из этих участков. Тогда теплоты элементарных процессов, начинающихся на ab и кончающихся на σ, имеют один знак; теплоты таких же процессов, начинающихся на bc, имеют один знак и т. д. Следовательно, знак теплот всех этих элементарных процессов, начинающихся на s и кончающихся на σ, один.

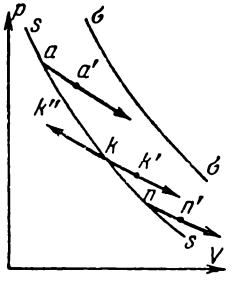
Мы пришли к следующему результату:

[7-Ж] Теплоты элементарных обратимых процессов, начинающихся на одной обратимой адиабате и направленных к другой, должны быть одного знака.

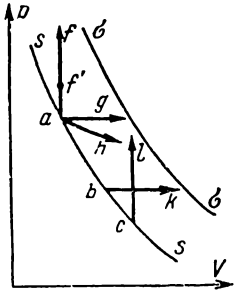
Так, например, предположим, что в каких-нибудь точках a, k, n (фиг. 7-7) обратимой адиабаты s начинаются обратимые изотермические процессы, изображаемые на $p - V$ диаграмме отрезками кривых, направленных к обратимой адиабате σ. Скрытые теплоты, соответствующие процессам на элементарных участках aa', kk', nn', должны быть одного знака. Поэтому, если скрытая теплота процесса aa' положительна, то теплоты процессов kk' и nn' тоже должны быть положительными.

Очевидно, на бесконечно малом участке kk'' обратимой изотермы, направленном в сторону, противоположную адиабате σ, скрытая теплота будет отрицательной.

На фиг. 7-8 af и cl — обратимые изохоры, ag и bk — обратимые изобары, ah — обратимая изотерма. Все эти процессы начинаются на обратимой адиабате s (т. е. точки a, b, c лежат на s) и отрезки, их изображающие, направлены к обратимой адиабате σ. Поэтому теплоты элементарных начальных участков этих процессов должны быть одного знака. Если, например,



Фиг. 7-7.



Фиг. 7-8.

на изохоре температура повышается вместе с увеличением давления, то на элементарном участке af' изохоры af теплота $Q_{af'} = C_v dt > 0$, так как по условию $dt > 0$, а $C_v > 0$ всегда [об этом см. (5-13)]. Поэтому на начальных участках всех перечисленных процессов (af, ag, ah, bk, cl) теплоты должны быть положительными.

Если, наоборот, на изохоре температура понижается при увеличении давления, то на элементарном участке af' изохоры af и на начальных участках всех перечисленных процессов теплоты будут отрицательными.

В § 7-3 и 7-4 приведены другие применения теоремы [7-Д].

7-3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ ОБРАТИМОГО ПРОЦЕССА И ЕГО ИЗОБРАЖЕНИЕМ НА ДИАГРАММЕ p—V

1°. Предположим, что теплоты двух элементарных обратимых процессов $a1$ и $a2$ соответственно равны Q_{a1} и Q_{a2}; приращения температур равны $t_1 - t_a$ и $t_2 - t_a$. Тогда

$$C_{a1} = \lim \frac{Q_{a1}}{t_1 - t_a}; \quad C_{a2} = \lim \frac{Q_{a2}}{t_2 - t_a}$$

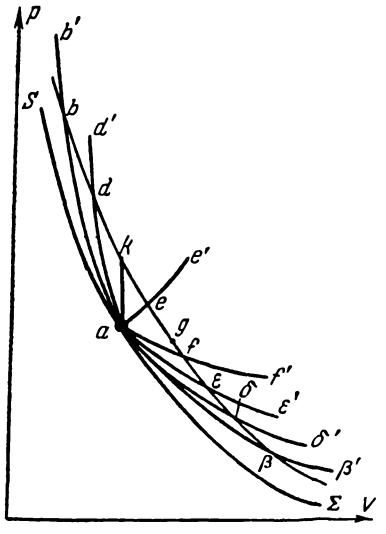
будут теплоемкости системы в состоянии a, когда в ней происходят обратимые процессы $a1$ и $a2$.

Если точки *1* и *2* принадлежат обратимой адиабате, а процессы *a1* и *a2*, как уже сказано, элементарны, то по [7-Д] $Q_{a1} = Q_{a2}$ и поэтому отношение теплоемкостей

$$C_{a2} : C_{a1} = \frac{t_1 - t_a}{t_2 - t_a}. \qquad 7\text{-}14)$$

Таким образом, для сравнения теплоемкостей различных обратимых процессов в одном и том же состоянии a достаточно знать, как изменяется температура на обратимой адиабате, бесконечно близкой к a.

2°. В § 5-10 была отчасти рассмотрена система 1), обратимая адиабата которой на диаграмме $p - V$ круче изотермы; мыслимы еще и такие системы: 2), обратимая адиабата которых на диаграмме $p - V$ совпадает с изотермой; 3), обратимая адиабата которых на диаграмме $p - V$ положе изотермы.



Фиг. 7-9.

В последующем будет показано, что систем „3" не существует; наиболее распространенными являются системы „1", но иногда встречаются и системы „2".

Поэтому здесь рассмотрены только теплоемкости систем „1" и „2"

Начнем с систем „1"

Пусть в состоянии a начинаются обратимые процессы (фиг. 7-9) abb', add', aee', aff', $a\varepsilon\varepsilon'$, $a\delta\delta'$, причем aff' — изотерма, а линии процессов, обозначенных греческими буквами, расположены ниже изотермы; $bde f \varepsilon \delta \beta$ (короче, $b\beta$)—обратимая адиабата, бесконечно близкая к a.

В системе 1 обратимая адиабата не совпадает с изотермой; на $b\beta$ температура должна изменяться, или уменьшаясь при увеличении объема или, наоборот, увеличиваясь при увеличении объема (почти всегда имеет место первый случай; второй случай встречается редко).

Для этих двух случаев соответственно имеем:

$$\text{I. } t_b > t_e > \ldots > t_\beta;\ (t_b - t_f) > (t_d - t_f) > (t_e - t_f) > 0;$$
$$(t_\beta - t_f) < (t_\delta - t_f) < (t_\varepsilon - t_f) < 0.$$

$$\text{II. } t_b < t_e < \ldots < t_\beta;\ (t_b - t_f) < (t_d - t_f) < (t_e - t_f) < 0;$$
$$(t_\beta - t_f) > (t_\delta - t_f) > (t_\varepsilon - t_f) > 0.$$

Таким образом, в обоих возможных случаях

$$(t_d - t_f):(t_\delta - t_f) < 0 \tag{7-15}$$

и

$$\left.\begin{aligned} &(t_b - t_f):(t_d - t_f) > 1;\ (t_d - t_f):(t_e - t_f) > 1;\\ &(t_\beta - t_f):(t_\delta - t_f) > 1;\ (t_\delta - t_f):(t_\varepsilon - t_f) > 1. \end{aligned}\right\} \tag{7-16}$$

В (7-15) и (7-16) вместо t_a написано t_f, так как $t_a = t_f$ (aff' — изотерма).

Рассмотрим обратимые элементарные процессы, линии которых, например ad и $a\delta$, лежат по различные стороны изотермы aff'. Тогда по (7-14) и (7-15)

$$C_{a\delta}:C_{ad} = \frac{t_d - t_f}{t_\delta - t_f} < 0,$$

т. е. в состоянии a теплоемкости обратимых процессов, линии которых на диаграмме $p - V$ лежат по различные стороны изотермы, должны иметь различные знаки.

Легко убедиться, что положительными являются теплоемкости тех обратимых процессов, линии которых расположены выше изотермы.

В самом деле, пусть ak — изохора; тогда согласно (5-13) $C_{ak} = C_v > 0$; следовательно, по (7-16) и (7-14) теплоемкости процессов ab, ad, ae, ..., линии которых выше изотермы, действительно, положительны.

3°. Кроме знака теплоемкости, можно также установить связь между ее численным значением или абсолютной величиной и расположением линии обратимого процесса на диаграмме $p - V$.

Для этого проведем через a обратимую адиабату $Sa\Sigma$ и рассмотрим процессы, линии которых (например, ad, $a\varepsilon$, $a\delta$) расположены между $Sa\Sigma$ и $b\beta$ (вместо линий, расположенных левее $Sa\Sigma$, мы будем рассматривать их продолжения, расположенные между $Sa\Sigma$ и $b\beta$). Условимся считать из двух линий, лежащих по одну сторону aff', более близкой к изотерме af ту, которая образует с нею меньший угол; так, ae ближе к af, чем ab, $a\delta$ ближе к af, чем $a\beta$. В этом смысле наименее близкими к изотерме являются части aS и $a\Sigma$ обратимой адиабаты.

Теперь можно утверждать, что если, начиная от обратимой адиабаты, постепенно приближать линию процесса к изотерме, то численные значения положительных теплоемкостей и абсолютные величины отрицательных теплоемкостей будут возрастать от нуля до бесконечности.

В самом деле, теплоемкость в адиабатическом процессе равна нулю; при приближении от адиабаты aS к изотерме af

последовательно встречаются линии ab, ad, ae; при приближении от адиабаты $a\Sigma$ к af последовательно встречаются $a\beta$, $a\delta$, $a\varepsilon$, причем по (7-16)

$$C_{ab}:C_{ad}=\frac{t_d-t_f}{t_b-t_f}<1;\ C_{ad}:C_{ae}=\frac{t_e-t_f}{t_d-t_f}<1,\ \text{т. е. } C_{ab}<C_{ad}<C_{ae},$$

$$C_{a\beta}:C_{a\delta}=\frac{t_\delta-t_f}{t_\beta-t_f}<1;\ C_{a\delta}:C_{a\varepsilon}=\frac{t_\varepsilon-t_f}{t_\delta-t_f}<1,\ \text{т. е. } |C_{a\beta}|<|C_{a\delta}|<|C_{a\varepsilon}|$$

($C_{a\beta}$, $C_{a\delta}$, $C_{a\varepsilon}$ отрицательны, поэтому рассматриваются их абсолютные величины).

Наконец, пусть g — точка выше f, но близкая к f; тогда при стремлении g к совпадению с f в выражении

$$C_{ag}:C_{ak}=\frac{t_k-t_f}{t_g-t_f}\quad (ak\text{ — изохора})$$

знаменатель (t_g-t_f), оставаясь положительным, стремится к нулю, а C_{ak} положительна и конечна. Таким образом, при стремлении линии ag к совпадению с af $C_{ag}\to\infty$. Если же стремится к совпадению с af линия снизу, то одновременно будет стремиться к бесконечности абсолютная величина теплоемкости процесса, изображаемого этой линией.

Резюмируем:

[7-3]. В любом состоянии, в котором обратимая адиабата не совпадает с изотермой,

1) теплоемкость обратимого процесса зависит не только от этого состояния, но и от самого процесса; в каждом состоянии теплоемкость одних обратимых процессов положительна, а других — отрицательна;

2) положительны теплоемкости тех обратимых процессов, линии которых располагаются между обратимой адиабатой aS и изотермой af (фиг. 7-9); теплоемкости же процессов, линии которых лежат между обратимой адиабатой $a\Sigma$ и изотермой af, отрицательны;

3) при „приближении“ от aS к af теплоемкости возрастают от нуля до бесконечности; при приближении от $a\Sigma$ к af абсолютные величины отрицательных теплоемкостей возрастают от нуля до бесконечности; при переходе через изотерму от aS к $a\Sigma$ теплоемкость скачком переходит от положительной бесконечности к отрицательной;

4) так как изобара ближе к изотерме, чем изохора, то теплоемкость изобарного процесса (в любой системе) больше теплоемкости изохорного: $C_p>C_v$.

4°. Рассмотрим теперь случай, когда обратимая адиабата совпадает с изотермой, т. е. на адиабате $b\beta$ температура неизменна (фиг. 7-9):

$$t_b = t_d = t_e = t_f = t_\varepsilon = \qquad (7\text{-}17)$$

с другой стороны, точка a не лежит на $b\beta$, и поэтому $t_a \neq t_f$. Вследствие этого в выражениях для теплоемкостей нельзя t_a заменять t_f, а нужно писать согласно (7-14)

$$C_{ab} : C_{ad} = \frac{t_d - t_a}{t_b - t_a} \qquad (7\text{-}18)$$

По (7-17) и (7-18) получаем:

$$C_{ab} = C_{ad} = \ldots = C_{a\varepsilon} =$$

Так как точки b, d, ..., ε выбраны совершенно произвольно, то полученный результат означает следующее:

[7-И]. В состояниях, в которых обратимая адиабата совпадает с изотермой, теплоемкость системы в различных обратимых процессах вполне определяется этим состоянием (т. е. совершенно не зависит от расположения линии процесса) и не может быть отрицательной.

Неотрицательность теплоемкости вытекает из того, что при равенстве теплоемкостей всех обратимых процессов

$$C_{ab} = C_{ae} = C_{ak} = C_v \ (ak \text{ — изохора}),$$

а

$$C_v > 0 \text{ согласно (5-13)}.$$

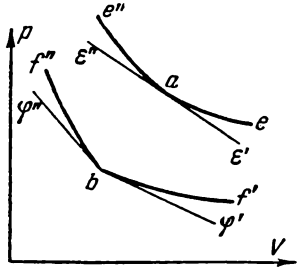
6°. По одной и той же линии процесс может совершаться в двух противоположных направлениях. Так (фиг. 7-10), по линии $e'ae''$ в точке a процесс может происходить от a к e' или от a к e''. Следует помнить, что в тех точках линии, в которых касательные $a\varepsilon'$ и $a\varepsilon''$ (фиг. 7-10), проведенные в противоположных направлениях, образуют одну прямую, теплоемкость обратимого процесса обычно не зависит от его направления.

На линии $f'bf''$ касательные $b\varphi'$ и $b\varphi''$ в точке b не лежат на одной прямой, и поэтому в точке b теплоемкость в противоположных направлениях различна.

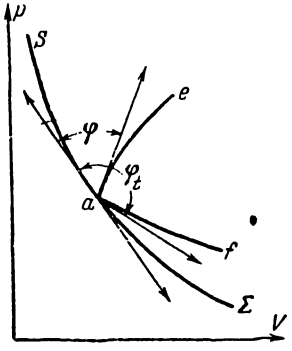
7°. Выводы [7-З] можно иллюстрировать графически. Как известно, углом между двумя кривыми в их точке пересечения считается угол между касательными в этой точке.

Обозначим через φ угол, образованный некоторой линией например ae, с верхней частью aS обратимой адиабаты,

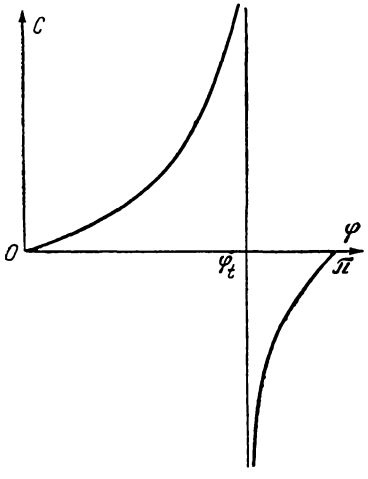
(фиг. 7-11), и пусть φ_t — угол, образованный изотермой af с aS. Поворачивая касательную от aS до af, мы изменяем угол φ от 0 до φ_t. Но поворот касательной эквивалентен изменению расположения линии процесса, а от этого расположения зависит теплоемкость процесса.



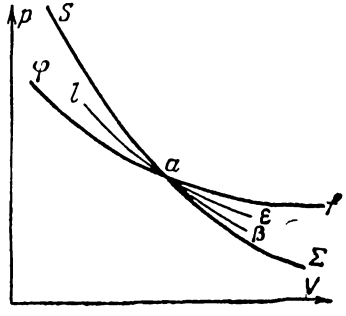
Фиг. 7-10.



Фиг. 7-11.



Фиг. 7-12.



Фиг. 7-13.

Таким образом, теплоемкость системы в состоянии a можно рассматривать как функцию угла φ: $C = \omega(\varphi)$. При изменении φ от 0 до φ_t C возрастает от нуля до бесконечности; при изменении φ от π до φ_t (касательная поворачивается от $a\Sigma$ до af) теплоемкость отрицательна, а ее абсолютная величина возрастает от нуля до бесконечности. Следовательно, график функции $C = \omega(\varphi)$ должен быть таким, как на фиг. 7-12.

Через точку a (фиг. 7-13) проведем обратимые адиабату $Sa\Sigma$ и изотерму φaf. Эти кривые образуют острые углы $fa\Sigma$, φaS и тупые углы Saf, $\Sigma a\varphi$. Теперь согласно сказанному немного

выше в [7-З] можем утверждать, что отрицательны теплоемкости тех обратимых процессов, линии которых (например, al, $a\beta$, $a\varepsilon$) расположены в острых углах, образуемых обратимыми адиабатой и изотермой; теплоемкости обратимых процессов, линии которых лежат в тупых углах, положительны.

7-4. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПРОЦЕССА ОТ РАСПОЛОЖЕНИЯ ЕГО ЛИНИИ

1°. Перейдем теперь к рассмотрению скрытых теплот $l=\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t$, $b=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t$ и теплот $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p$, $\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v$ в одном и том же состоянии системы. Пусть a (фиг 7-14) — рассматриваемое состояние; $ab\beta$ — изохора; $ae\varepsilon$ — изобара; $af\varphi$ — изотерма, а bef — адиабата, бесконечно близкая к a, причем все эти процессы предполагаются обратимыми.

Очевидно, в состоянии a

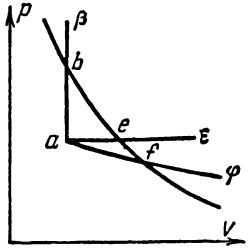
$$l=\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t=\lim\frac{Q_{af}}{V_f-V_a};\quad b=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t=\lim\frac{Q_{af}}{p_f-p_a};$$

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p=\lim\frac{Q_{ae}}{V_e-V_a};\quad \left(\frac{DQ}{dp}\right)_v=\lim\frac{Q_{ab}}{p_b-p_a}$$

Как видно на фиг. 7-14,

$$V_f-V_a>0;\quad V_e-V_a>0;$$

$$p_f-p_a<0;\quad p_b-p_a>0.$$



Фиг. 7-14.

Согласно же [7-Д]

$$Q_{af}=Q_{ae}=Q_{ab}.$$

Таким образом,

[7-К] l, $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p$ и $\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v$ должны всегда иметь одинаковые знаки, а знак b противоположен знаку этих трех величин.

2°. В предыдущих главах мы познакомились со многими величинами:

$$C_v;\ C_p;\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t;\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s;$$

$$l;\ \left(\frac{DQ}{dV}\right)_p;\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s;\ \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s.$$

Некоторые из них во всех системах имеют один и тот же знак. Так, например, по предыдущему (§ 5-8 и 5-9) в состоянии устойчивого равновесия любой системы

$$C_v>0;\quad C_p>0;\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t<0;\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s<0.$$

Другие из упомянутых величин в одних системах положительны, в других — отрицательны.

Например, в случае идеального газа

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=\frac{V}{T}>0,$$

а в случае чистой воды между 0 и $+4^\circ$C

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p<0.$$

К величинам, знак которых может быть различен в различных системах, относятся:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p;\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v,\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s;\ \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s;\ l;\ b;\ \left(\frac{DQ}{dV}\right)_p;\ \left(\frac{DQ}{dp}\right)_v.$$

При этом, если обратимая адиабата круче изотермы, то (см. [5-З]) производные $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p;\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v;\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$ имеют одинаковый знак (т. е. эти три производные все положительны или все отрицательны).

Точно так же по [7-К] величины l, $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p$ и $\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v$ должны иметь одинаковые знаки (т. е. эти три величины все положительны или все отрицательны).

Покажем, что знаки обеих троек $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$, $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$ и $l\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p;\ \left(\frac{DQ}{dp}\right)_v$ совпадают, т. е.:

[7-Л]. Если обратимая адиабата круче изотермы, то величины

$$l;\ \left(\frac{DQ}{dV}\right)_p;\ \left(\frac{DQ}{dp}\right)_v;\ \left(\frac{dV}{\partial t}\right)_p;\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v;\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$$

имеют один знак, которому противоположен знак величин $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$ и b.

В самом деле, можем написать:

$$C_v=\left(\frac{DQ}{dt}\right)_v=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

Но $C_v > 0$, следовательно, $\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ должны быть одного знака. Это и доказывает высказанное положение.

Таким образом, по знаку одной из восьми величин, перечисленных в [7-Л], можно определить знаки остальных семи. Так, например, в случае идеальных газов

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{p}{T} > 0.$$

Поэтому l; $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p$; $\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v$; $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ тоже должны быть положительными, b и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$ — отрицательными.

Как уже сказано, в случае чистой воды между 0 и 4°С производная $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ отрицательна; поэтому между этими температурами b и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$ положительны, а остальные шесть величин отрицательны.

3°. Положение [7-Л] применимо ко всем системам, в которых на диаграмме $p - V$ обратимая адиабата круче изотермы. Перейдем теперь к системам, в которых обратимая адиабата совпадает с изотермой.

Уже показано, что в таких системах теплоемкости всех обратимых процессов одинаковы. При совпадении изотермы с обратимой адиабатой температура на последней не изменяется, а давление и объем изменяются.

Поэтому каждая из производных $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$ и $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s$ [обратных производным $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$, $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$] равна нулю:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s = 0; \quad \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s = 0. \tag{7-19}$$

Таким же образом равны нулю скрытые теплоты $l = \left(\frac{DQ}{dV}\right)_t$ и $b = \left(\frac{DQ}{dp}\right)_t$, так как при совпадении с адиабатой на изотерме $D_t Q = 0$, а $d_t V \neq 0$; $d_t p \neq 0$ и, следовательно,

$$l = 0; \quad b = 0. \tag{7-20}$$

Наконец, нетрудно показать, что в таких системах

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = 0. \tag{7-21}$$

В самом деле, рассмотрев тот воображаемый, в действительности не имеющий места случай, когда на диаграмме изотерма круче обратимой адиабаты, мы получили бы, что l и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ должны иметь различные знаки.

Из сопоставления этого результата с положением [7-Л], справедливым для систем, в которых обратимая адиабата круче изотермы, приходим к заключению, что в системах, обратимая адиабата которых совпадает с изотермой, величина $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ обращается в нуль вместе с l.

Аналогично этому и производная $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ обращается в нуль вместе с b.

Таким образом, мы пришли к (7-16))

Из рассмотрения величин l и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ в трех мыслимых случаях следует также положение, обратное [7-Л]:

[7-М]. Если l и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ отличны от нуля и имеют одинаковые знаки, то на диаграмме $p - V$ обратимая адиабата оказывается круче изотермы.

Это мы используем в следующей главе.

4°. Для последующего интересно также выяснить особенности восьми величин $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, b в системе жидкость — пар.

В этой системе p зависит только от t, и каков бы ни был процесс, приращение p полностью определяется приращением t, а при $t = \text{const}$ — также и $p = \text{const}$ (и наоборот).

Поэтому, обозначив через $\frac{dp}{dt}$ полную производную p по t и помня, что $p = \varphi(t)$, имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{dp}{dt}; \tag{7-22}$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0; \tag{7-23}$$

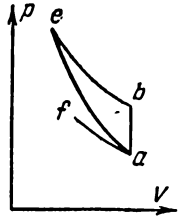
$$\left|\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t\right| = |b| = \infty; \tag{7-24}$$

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p = \left(\frac{DQ}{dV}\right)_t = l. \tag{7-25}$$

При этом согласно экспериментальным данным $l > 0$.

7-5. ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕПЛОЕМКОСТЯМИ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

1°. Мы можем установить зависимость между теплоемкостями и скрытыми теплотами различных процессов и значениями частных производных одних признаков системы (p, V,...) по другим (t, число граммолей, ...). Для этого достаточно рассмотреть элементарные обратимые процессы, подобные процессам, описанным в § 7-4, заменить в них адиабату изотермой и применить вместо теоремы [7-Д] теорему [7-Г].



Фиг. 7-15.

2°. Пусть снова состояния a, b, e, f будут бесконечно близки (фиг. 7-15), а элементарные процессы ab, be, ae, af — обратимы. При этом ae — процесс, теплоемкость которого исследуется; ab — изохора; be — изотерма. Бесконечно малые величины, относящиеся к процессу ae, будем обозначать буквами d и D (DQ, dv, dt); бесконечно малые же величины, относящиеся к процессам ab и be, будут обозначаться соответственно буквами d_v, D_v и d_t, D_t (D_vQ, d_vt; D_tQ, d_tV).

Имеем:

$$dt=t_e-t_a;\quad dV=V_e-V_a;\quad DQ=Cdt,$$

где C — теплоемкость процесса ae в состоянии a, а DQ — теплота этого процесса;

$$d_vt=t_b-t_a=t_e-t_a=dt$$

(be — изотерма, и поэтому $t_b=t_e$);

$$D_vQ=C_vd_vt,$$

причем C_v — теплоемкость изохорного процесса в состоянии a, а D_vQ — теплота этого процесса;

$$d_tV=V_e-V_b=V_e-V_a=dV$$

(ab — изохора, и поэтому $V_b=V_a$);

$$D_tQ=l'd_tV;$$

здесь l' — скрытая теплота изменения объема в состоянии b, а D_tQ — скрытая теплота процесса be.

По [7-Г]

$$DQ=D_tQ+D_vQ,$$

или согласно только что принятым обозначениям

$$DQ=Cdt=C_vd_vt+l'd_tV$$

Но, как уже показано, $d_vt=dt$; $d_tV=dV$, и поэтому

$$DQ=Cdt=C_vdt+l'dV. \qquad (7\text{-}26)$$

Здесь C и C_v — теплоемкости процессов ae и ab в состоянии a; l' — скрытая теплота изменения объема в состоянии b. Очевидно, целесообразно и теплоемкости и скрытую теплоту отнести к одному состоянию. Легко убедиться, что мы имеем право это сделать. Проведем обратимую изотерму af и пусть l — скрытая теплота изменения объема (на этой изотерме) в состоянии a.

Так как состояния a и b бесконечно близки друг к другу, разница между l и l' может быть только бесконечно малой, т. е. $l - l' = \varepsilon_1$, где ε_1 — бесконечно малая первого порядка. Таким образом, пренебрегая бесконечно малой величиной $\varepsilon_1 dV$ второго порядка, мы можем заменить в (7-26) l' через l и получим:

$$DQ = C_v dt + l dV, \tag{7-27}$$

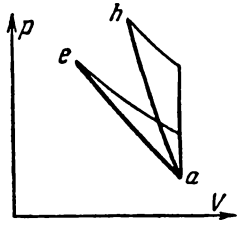
или

$$Cdt = C_v dt + l dV \tag{7-28}$$

После деления на dt (7-28) дает:

$$C = C_v + l \frac{dV}{dt}. \tag{7-29}$$

В (7-27) — (7-29) и C_v (теплоемкость изохорного процесса в состоянии a) и l (скрытая теплота изменения объема в состоянии a) нисколько не зависят от процесса ae; DQ, dt и dV — количество сообщенной теплоты, приращение температуры и приращение объема в элементарном процессе ae.



Фиг. 7-16.

При переходе от обратимого элементарного процесса ae к другому, тоже элементарному и обратимому процессу ah (фиг. 7-16) приращения температуры и объема изменятся, а C_v и l останутся неизменными; следовательно, изменятся также DQ и C.

3°. Зависимости (7-27) — (7-29) справедливы для любого обратимого элементарного процесса и поэтому имеют широкую область применений.

Предположим, например, что ae — обратимый изобарный процесс. Припишем индекс p бесконечно малым величинам, относящимся к этому процессу; тогда

$$DQ = D_p Q; \quad dt = d_p t; \quad dV = d_p V$$

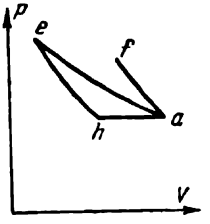
и (7-29) запишется так [если заменить $\frac{d_p V}{d_p t}$ через $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$]

$$C_p = C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \tag{7-30}$$

7-6. ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕПЛОЕМКОСТЯМИ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1°. В процессе ae (фиг. 7-17) изменяются в общем случае не только температура и объем, но и давление; могут, смотря по характеру системы, изменяться и другие признаки системы.

В (7-27) теплота элементарного процесса ae выражена через приращения температуры и объема. Та же теплота может быть выражена через приращения температуры и давления, давления и объема и т. д.



Фиг. 7-17.

Пусть в обратимом элементарном процессе ae приращения давления и температуры и сообщенное количество тепла будут dp, dt, DQ. Выразим DQ через dp и dt. Для этого рассмотрим еще следующие обратимые процессы: изобару ah и изотерму he. Обозначим через D_pQ и d_pt тепло и приращение температуры в процессе ah, а через D_tQ и d_tp — тепло и приращение давления в процессе he. Тогда имеем:

в процессе ae

$$dt=t_e-t_a;\quad dp=p_e-p_a;\quad DQ=Cdt,$$

где C — теплоемкость процесса ae в состоянии a,

в процессе ah

$d_pt=t_h-t_a=t_e-t_a=dt$ ($t_h=t_e$, так как he — изотерма); $D_pQ=C_pd_pt$, где C_p — теплоемкость процесса ah в состоянии a;

в процессе he

$d_tp=p_e-p_h=p_e-p_a=dp$ ($p_h=p_a$, так как ah — изобара); $D_tQ=b'd_tp$, где b' — скрытая теплота изменения давления в состоянии h.

2°. По теореме [7-Г] $DQ=D_pQ+D_tQ$,

или согласно принятым обозначениям

$$DQ=Cdt=C_pdt+b'dp.$$

Здесь C и C_p — теплоемкости процессов ae и ah в состоянии a; b' — скрытая теплота изменения давления в состоянии h. Мы имеем право заменить b' скрытой теплотой b изменения давления в состоянии a. Допустимость этой замены доказывается совершенно так же, как в § 7-5, 2° доказана допустимость замены l' через l. Таким образом, окончательно имеем:

$$DQ=Cdt=C_pdt+bdp \qquad (7\text{-}31)$$

или, разделив на dt, получим:

$$C=C_p+b\frac{dp}{dt}. \tag{7-32}$$

В (7-31) и (7-32) C_p и b — теплоемкость изобарного процесса ah и скрытая теплота изменения давления процесса af в состоянии a. Следовательно, C_p и b не зависят от рассматриваемого процесса ae. При переходе от одного обратимого элементарного процесса ae к другому изменяются приращения dp и dt давления и температуры, поэтому согласно (7-31) и (7-32) должны измениться DQ и C.

3°. Выражения (7-27) — (7-31)

$$DQ=C_v dt+l dV$$

и

$$DQ=C_p dt+b dp$$

по форме вполне одинаковы. Правая часть каждого из них — двучлен, в котором C_v, l, C_p и b служат коэффициентами при дифференциалах. Физический смысл этих коэффициентов ясен. Например, C_v — это количество тепла, которое необходимо сообщить системе для поднятия температуры на 1° С при постоянном объеме.

Мы могли бы выразить DQ также через изменения dp и dV давления и объема в течение элементарного обратимого процесса ae:

$$DQ=\alpha dp+\beta dV; \tag{7-33}$$

α — количество тепла, необходимое для изохорного поднятия давления на единицу $\left[\alpha=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v\right]$.

Смысл β аналогичен. В § 7-7 коэффициенты α и β будут выражены через знакомые нам величины.

4°. Из полученных результатов можно сделать следующий общий вывод.

В каждом процессе изменяется ряд признаков системы. Если система зависит от трех параметров, причем один из параметров — масса — постоянен, то теплота одного и того же элементарного обратимого процесса может быть выражена посредством элементарных приращений двух параметров (V, t; p, t; p, V и т. д.) в течение этого процесса.

Мы знаем, что обе тройки признаков: V, t, m и V, p, m, где m — масса, всегда могут быть приняты за параметры системы. Между тем признаки p, t, m не всегда могут служить параметрами. Например, в системе жидкость — пар p — функция t, и поэтому p и t не могут вместе входить в

группу параметров. Отсюда следует, что выражения (7-26) и (7-33) имеют более широкую область применения, чем (7-31). Выражение (7-27) применяется значительно чаще, чем (7-33).

7-7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ C_p, C_v, l, b, α, β

Пользуясь тем, что теплота DQ одного и того же обратимого элементарного процесса может быть выражена различным образом, можно установить зависимости между C_p, C_v, l, b, α, β и некоторыми другими величинами.

1°. Предположим, что обратимый элементарный процесс ae изотермичен, т. е. $dt=0$. Обозначим через D_tQ, d_tp и d_tV сообщенную системе теплоту, приращения давления и объема в течение этого процесса. Тогда (7-27) и (7-31) запишутся так:

$$D_tQ=ld_tV;\quad D_tQ=bd_tp.$$

В этих равенствах левые части одинаковы, так как они представляют теплоту исследуемого изотермического процесса. Отсюда следует:

$$ld_tV=bd_tp,$$

или

$$b=l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \tag{7-34}$$

Во всех устойчивых состояниях системы изотермический процесс вызывает противоположные по знаку изменения давления и объема; поэтому частная производная $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$ отрицательна и, согласно (7-34), скрытые теплоты b и l должны иметь разные знаки.

В подавляющем большинстве случаев $l>0$ и, следовательно, $b<0$. (7-34) можно несколько видоизменить. Действительно, из выражения (1-7)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p=-1$$

следует:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t=-\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p:\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

Поэтому (7-34) можно написать так:

$$-b:\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=l:\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

Обозначив коэффициент пропорциональности через ω, имеем:

$$l=\omega\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v; \tag{7-35}$$

$$b=-\omega\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \tag{7-36}$$

2°. Пусть процесс ae — изохорный ($dV=0$). Обозначив через D_vQ, d_vp и d_vt сообщенную системе теплоту, приращения давления и температуры в течение этого процесса, имеем по (7-27) и (7-33):

$$D_vQ=C_vd_vt; \quad D_vQ=\alpha d_vp,$$

или ввиду равенства левых частей этих равенств

$$C_vd_vt=\alpha d_vp;$$

$$\alpha=C_v\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v \tag{7-37}$$

Рассмотрев изобарный процесс и выписав выражения (7-31) и (7-33) для D_pQ, получим:

$$\beta=C_p\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p \tag{7-38}$$

На основании (7-37) и (7-38) выражение (7-33) принимает вид:

$$DQ=C_v\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v dp+C_p\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p dV \tag{7-39}$$

3°. Рассмотрим теперь случай, когда ae — обратимый элементарный адиабатический процесс, в течение которого температура, давление и объем получили приращения

$$d_st, \quad d_sp, \quad d_sV.$$

Будем помнить, что $D_sQ=0$. Тогда (7-27) и (7-31) могут быть написаны так:

$$C_vd_st=-ld_sV; \quad C_pd_st=-bd_sp.$$

Разделив почленно нижнее равенство на верхнее, находим:

$$C_p:C_v=(b:l)\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s$$

Имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s=1:\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s,$$

и воспользовавшись (7-34), получим:

$$C_p : C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t : \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s \tag{7-40}$$

Правую часть (7-40) можно выразить посредством коэффициентов сжимаемости. Действительно, мы уже знаем по (1-6), что $\gamma_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$ — коэффициент изотермической сжимаемости.

Таким же образом $\gamma_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$ — коэффициент обратимо-адиабатической сжимаемости.

Поэтому можем вместо (7-40) написать:

$$C_p : C_v = \gamma_t : \gamma_s. \tag{7-40'}$$

Сопоставим (7-40) с неравенством $C_p : C_v > 1$. Это выражение получено, исходя из того, что (фиг. 7-9) обратимая адиабата круче изотермы. Из большей крутизны адиабаты вытекает, что если провести на диаграмме $p—V$ из общей точки адиабату и изотерму, то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t : \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s > 1. \tag{7-41}$$

Таким образом, ясно, что неравенство $C_p : C_v > 1$ является непосредственным следствием неравенства (7-41).

Соотношение (7-40) дополняет этот результат. Зависимость (7-40) часто оказывается весьма полезной и имеет очень большое число аналогов.

7-8. ТЕПЛОЕМКОСТИ И СКРЫТЫЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ КАК ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ

1°. В предыдущей главе было показано, что теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v ; \tag{7-42}$$

теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p \tag{7-43}$$

Так как U и H — функции состояния, то их частные производные по температуре тоже должны быть функциями состояния. Следовательно, C_v и C_p — функции состояния.

Докажем, что b, l и вообще все коэффициенты выражений для DQ в обратимых процессах — функции состояния.

Для этого воспользуемся (7-3):

$$DQ=dU+pdV \tag{7-44}$$

Примем за параметры m, V, t, причем $m=\text{const}$. Тогда

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV+\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt,$$

или по (7-42)

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV+C_v dt. \tag{7-45}$$

Выразив DQ через (7-27), из (7-44) и (7-45) получаем:

$$ldV=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t+p\right]dV,$$

или

$$l=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t+p. \tag{7-46}$$

2°. Теперь примем за параметры m, p, t ($m=\text{const}$). Тогда

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t dp+\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p dt,$$

или по (7-43)

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)dp+C_p dt. \tag{7-47}$$

С другой стороны, переписав (7-44) так:

$$DQ=dU+d(pV)-Vdp=d(U+pV)-Vdp$$

и помня, что по (6-58)

$$H=U+pV,$$

имеем:

$$DQ=dH-Vdp. \tag{7-48}$$

Воспользовавшись для DQ и dH их выражениями (7-31) и (7-47), находим:

$$bdp=\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t-V\right]dp,$$

или

$$b=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t-V \tag{7-49}$$

3°. Рассмотрим полученные зависимости (7-46) и (7-49). U, H, t, p, V — признаки системы. Поэтому частные производные

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t,\quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \text{ и } \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$$

— функции состояния.

Следовательно, в выражениях (7-27) и (7-31) для DQ в элементарных обратимых процессах не только C_p и C_v, но и l, b являются функциями состояния.

Из (7-37) и (7-38) следует, что в выражении (7-33) для DQ α и β — также функции состояния.

По (7-35) и (7-36)

$$l=\omega\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v; \quad b=-\omega\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$$

Так как l, b, $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ — функции состояния, то коэффициент ω тоже должен быть функцией состояния.

В результате:

[7-Н]. Все коэффициенты в выражениях для DQ в элементарных обратимых процессах (C_v, C_p, l, b, α, β), а также коэффициент пропорциональности ω в выражениях для l и b являются функциями состояния системы.

4°. Выведем еще две важные зависимости. Речь идет о частных производных

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t \text{ и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t.$$

Пусть в состояниях *1* и *2* объем, температура, внутренняя энергия и теплоемкость при постоянном объеме имеют соответственно значения

V_1, t, U_1, C_{v_1} (состояние *1*);

V_2, t, U_2 C_{v_2} (состояние *2*).

Если за параметры приняты объем и температура и $m=\text{const}$, то

$$U_1=\varphi(t, V_1); \; U_2=\varphi(t, V_2),$$

и так как $V_1 \neq V_2$, то в общем случае

$$U_1 \neq U_2.$$

Поэтому и теплоемкости при постоянном объеме в состояниях *1* и *2*

$$C_{v_1}=\left(\frac{\partial U_1}{\partial t}\right)_{v_1} \text{ и } C_{v_2}=\left(\frac{\partial U_2}{\partial t}\right)_{v_2},$$

вообще говоря, будут неодинаковы:

$$C_{v_1} \neq C_{v_2}.$$

Перейдем к определению частных производных

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t \text{ и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t.$$

Имеем:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\right]_t=\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t\right]_v;$$

но по (7-42) и (7-46)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v=C_v;\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t=l-p.$$

Таким образом, получаем:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t=\left[\frac{\partial (l-p)}{\partial t}\right]_v \tag{7-50}$$

Так же

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p\right]_t=\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t\right]_p.$$

По (7-43) и (7-44)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p=C_p;\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t=b+V,$$

поэтому предыдущее равенство запишется так:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t=\left[\frac{\partial (b+V)}{\partial t}\right]_p. \tag{7-51}$$

ЗАДАЧИ

7-1. В [5-3] показано, что знаки производных $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$ должны быть различными. Подтвердить это, показав, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=-\frac{C_v}{C_p-C_v}$$

Указание. Можно воспользоваться зависимостью

$$\left(\frac{DQ}{\partial V}\right)_t\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s\left(\frac{\partial t}{DQ}\right)_v=-1 \text{ и (7-30).}$$

7-2. Согласно [5-3] знаки производных $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$ одинаковы. Подтвердить это, показав, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s:\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v=\frac{C_p}{C_p-C_v}$$

Указание. Целесообразно:

а) установить связь между отношениями

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s : \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t ; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s : \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s : \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$$

и воспользоваться результатом задачи 7-1 или

б) непосредственно воспользоваться зависимостью

$$\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s \left(\frac{\partial t}{DQ}\right)_p = -1 \text{ и (7-32).}$$

7-3. В точке a начинаются два конечных обратимых процесса: изохорный ab и изобарный ae. Теплоты этих процессов соответственно Q_{ab} и Q_{ae}, а точки b и e принадлежат обратимой адиабате. Определить, которая из теплот больше: Q_{ab} или Q_{ae}.

Указание. Можно применить первое начало к циклу $abea$.

7-4. Пользуясь результатом задачи 7-3, показать:

1) что если изохорный процесс ab и изобарный процесс ae конечны, то

$$\frac{t_b - t_a}{t_e - t_a} > \frac{C_{p,cp}}{C_{v,cp}}$$

где $C_{p,cp}$ — средняя теплоемкость процесса ae;
$C_{v,cp}$ — средняя теплоемкость процесса ab;

2) что если процессы ab и ae элементарны и им соответствуют приращения температуры $d_v t$ и $d_p t$, то

$$\frac{d_v t}{d_p t} = \frac{C_p}{C_v}$$

где C_p и C_v — теплоемкости обратимых изобарного и изохорного процессов в точке a.

7-5. *12341* — обратимый цикл Карно, причем на диаграмме $p - V$ изотерма *12* расположена выше изотермы *34*. Показать, что

а) $Q_{12} > Q_{43}$;

б) $Q_{12} : Q_{43} > 1$ — для систем, в которых $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0$;

$Q_{12} : Q_{43} < 1$ — для систем, в которых $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0$.

Указание. Убедиться, что $W_{e12341} < 0$, и помнить, что $Q_{43} = -Q_{34}$.

7-6. Вывести из предыдущей задачи теорему:

$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial Q_{s\sigma}}{\partial p}\right)_s$ имеют один знак.

Здесь σs и σ — обратимые адиабаты *14* и *23* предыдущей задачи; $Q_{s\sigma}$ — скрытая теплота обратимого изотермического перехода от s к σ. Пусть один такой переход начинается при давлении p, а другой — при давлении $p + dp$; соответствующие им скрытые теплоты будут $Q_{s\sigma}$ и $Q_{s\sigma} + dQ_{s\sigma}$. Отсюда становится понятным смысл величины $\left(\frac{\partial Q_{s\sigma}}{\partial p}\right)_s$, где индекс s после скобок показывает, что оба упомянутых процесса начинаются на адиабате s.

7-7. Пользуясь [7-В], показать, что

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p : \left(\frac{DQ}{\partial V}\right)_t > 1 \text{ всегда.}$$

7-8. Вывести зависимость

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p = l + C_v \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p$$

и показать, что она подтверждает (7-14) и результат предыдущей задачи.

7-9. Пусть *12* и *13* — элементарные обратимые адиабата и изодинама, причем $V_2 = V_3$ (т. е. адиабата и изодинама заканчиваются на одной изохоре).

Показать, пользуясь (7-9) и определением изодинамы, что

$$Q_{23} > 0, \text{ если } V_1 < V_2;$$
$$Q_{23} < 0, \text{ если } V_1 > V_2.$$

7-10. а) Вывести зависимость

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_u : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = 1 - \frac{p}{\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p}$$

б) Проверить эту зависимость на примере идеальных газов.

в) Показать на основании этой зависимости, что в системах, в которых $l > 0$, изодинама на диаграмме $p - V$ спускается слева направо.

Указание. Воспользоваться зависимостью

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

и положить:

$$dz = DQ;\ dx = dp;\ dy = dV;$$
$$dz = dU;\ dx = dp;\ dy = dV.$$

7-11. В координатной системе $p - t$ представить обратимые циклы Карно, совершаемые чистой водой, в которых температуры верхней и нижней изотерм соответственно:

а) 3,5 и 0,5° С;

б) 8 и 5° С.

7-12. Установить, как изменилась бы теорема [7-Л], если бы при соблюдении условий $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s < 0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0$ обратимая адиабата оказалась положе изотермы.

7-13. Показать, что в обратимо-адиабатных процессах приращения внутренней энергии и энтальпии имеют один и тот же знак.

7-14. Вывести зависимость

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_s = p\gamma_s,$$

где

$$\gamma_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s,$$

а индекс s означает „в обратимо-адиабатном процессе".

Показать, что эта зависимость подтверждает результат задачи 7-13.
Указание. Можно воспользоваться выражениями

$$dU = DQ - pdV;\ dH = DQ + Vdp.$$

7-15. Показать, что в системах, в которых $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0$, изобарное увеличение объема уменьшает внутреннюю энергию.

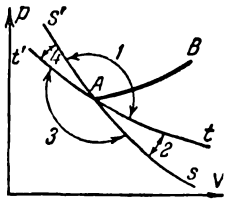
Решение.

$$d_p U = D_p Q - p d_p V = C_p d_p t - p d_p V.$$

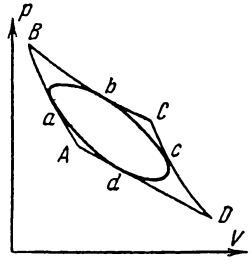
По [5-3], если $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0$, то и $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p < 0$; поэтому при изобарном увеличении объема ($d_p V > 0$) температура должна падать ($d_p t < 0$). Следовательно, при $d_p V > 0$ оба слагаемых правой части отрицательны ($C_p > 0$ всегда) и, значит, $d_p U < 0$.

7-16. Показать, что разности $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$ и $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p - \left(\frac{DQ}{dV}\right)_t$ одинаковы.

7-17. В некоторых книгах можно встретить следующее утверждение: во всяком элементарном обратимом процессе теплоемкость системы положительна, если $DQ > DW_i$, и отрицательна при $DQ < DW_i$



Фиг. 7-18.



Фиг. 7-19.

Здесь DQ и DW_i — тепло, полученное системой, и работа давления системы в рассматриваемом элементарном процессе.

Показать, что это утверждение правильно в случае идеального газа и применимо не к любой системе.

7-18. Даны (фиг. 7-18) изотерма $t'At$ и обратимая адиабата $s'As$ некоторой системы, в которой $l > 0$. Определить в зависимости от того, в каком из углов *1*, *2*, *3*, *4* расположена линия обратимого элементарного процесса AB, знаки Q_{AB} и $(t_B - t_A)$.

7-19. На диаграмме $p - V$ (фиг. 7-19) даны контур обратимого цикла *abcda*, касательные к нему изотермы *BbC*, *DdA* и адиабаты *CcD* и *AaB*. Определить: на каких участках цикла

а) температура повышается;
б) температура понижается;
в) система получает тепло;
г) система отдает тепло.

7-20. В одной книге дано без доказательства следующее правило: для получения температур ниже температуры t_0 окружающей среды нужно сначала вызвать при $t_0 = \text{const}$ изменение какого-нибудь признака x системы в том направлении, в котором скрытая теплота отрицательна, а затем произвести обратимо-адиабатическое изменение x в противоположном направлении.

Доказать справедливость этого правила, приняв за признак x объем системы V

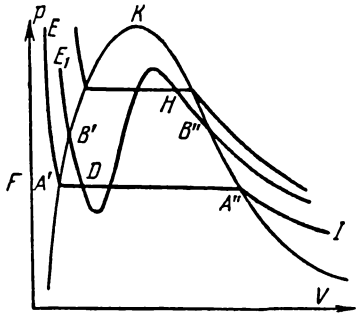
ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА К СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР

8-1. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Начнем с нескольких указаний на отличия системы жидкость—пар от однородных систем постоянного состава.

1°. Внутри линии насыщения $A'B'KB''A''$ одна и та же точка, расположенная вблизи ветвей этой линии, представляет собой два совершенно различных состояния (фиг. 8-1). Действительно, точка D, находящаяся несколько правее нижней предельной кривой $A'B'K$ и недалеко от нее, может принадлежать изотерме $E_1B'D$, на которой не только выше точки B', но и ниже ее имеем однородную ненасыщенную (т. е. не могущую быть в равновесии с паром) жидкость, температура, давление и удельный объем которой t_1, p, v.



Фиг. 8-1.

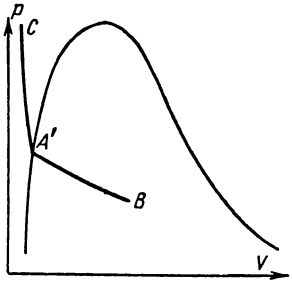
Точка D может принадлежать к изотерме $EA'DA''I$, на которой отрезок EA' соответствует однородной ненасыщенной жидкости, а участок правее A'— смеси жидкости и пара, температура, давление и объем которой t, p и v, причем $t < t_1$. Когда D лежит на изотерме $EA'DA''I$, положением точки D вполне определяются состав смеси (степень сухости) и удельные объемы $v' = FA'$ и $v'' = FA''$ насыщенных жидкости и пара.

Подобно этому точка H, расположенная левее верхней предельной кривой и недалеко от нее, может представлять и однородный газ и смесь жидкости и пара.

В последующем обычно будем предполагать, что внутри линии насыщения каждая точка изображает смесь жидкости и пара, а не однородные жидкость или газ.

Случаи, когда внутри линии насыщения точка изображает ненасыщенные жидкость или пар, будут оговорены особо.

2°. Как известно, изотерма $EA'A''I$ (фиг. 8-1), охватывающая всю область состояний от ненасыщенной жидкости при высоких давлениях до газа при малых давлениях, не является плавной кривой и состоит из трех участков: EA', $A'A''$, $A''I$, причем в общей точке (A', A'') каждые два участка образуют заметные углы. Резкое изменение направления изотермы в точках A' и A'' является выражением резкого изменения свойств системы в этих точках. На участках EA' и $A''I$ система однородна и изменения состава невозможны; на прямолинейном участке $A'A''$ система неоднородна и ее состав постепенно изменяется.



Фиг. 8-2.

Если вместо изотермы рассмотреть линию другого процесса, например адиабату, начинающуюся при очень высоких давлениях, когда система представляет собой однородную жидкость, и кончающуюся при очень низких давлениях, то адиабата также будет состоять из участков. Например (фиг. 8-2), пусть $CA'B$ — часть обратимой адиабаты и точка A' находится на ветви жидкости. Участок CA', на котором система представляет собой однородную жидкость, и участок $A'B$, на котором система состоит из смеси жидкости и пара, в точке A' образуют заметный угол: $A'B$ положе участка CA'.

Таким же образом линия всякого процесса при переходе из области жидкости в область смеси жидкость — пар и из последней — в область газа претерпевает резкие изменения направления вследствие изменения свойств системы при переходах из одной области в другую; об этом см. § 8-6,3°.

На диаграмме $p - V$ только изохора и изобара не претерпевают изменений при этих переходах. Причина этого очевидна; изохора — прямая, параллельная оси давления, а изобара — прямая, параллельная оси объемов.

3°. В системе жидкость — пар изотермическое изменение объема всегда связано с изменением состава. Действительно, в (2-25) было показано, что

$$\Delta_t V=(v''-v')\,\Delta_t m''; \quad d_t V=(v''-v')\,d_t m''. \tag{8-1}$$

Чтобы подчеркнуть эту особенность, обозначим скрытую теплоту изменения объема системы через λ вместо обычно принятой буквы l, т. е. положим в системе жидкость—пар

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t=\lambda. \tag{8-2}$$

Заменив в формуле (4-14) l через λ, получим:

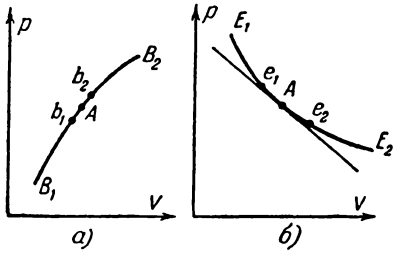
$$L=\lambda(v''-v'); \quad \lambda=\frac{L}{v''-v'}, \tag{8-3}$$

где $L=\left(\frac{DQ}{dm''}\right)_t$ — удельная скрытая теплота парообразования.

4°. Мы уже видели (§ 2-7), что всякий изохорный процесс в системе жидкость — пар сопряжен с изменениями состава. Поэтому при изохорном процессе сообщение теплоты вызывает не только изменение температуры системы жидкость — пар, но и изменение ее состава. Чтобы отметить это обстоятельство, теплоемкость изохорного процесса в системе жидкость—пар будем обозначать через γ (вместо C_v).

8-2. РАЗЛИЧНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР

1°. В § 7-8 было показано, что теплоемкость какого-либо обратимого процесса B_1AB_2 (фиг. 8-3) и скрытая теплота произвольного изотермического обратимого процесса E_1AE_2 являются функциями состояния. Таким образом, в состоянии A теплоемкость противоположно направленных процессов AB_1 и AB_2 должна быть одинаковой. То же относится и к скрытой теплоте противоположно направленных процессов AE_1, AE_2.



Фиг. 8-3.

Свойство скрытой теплоты и теплоемкости обратимых процессов не изменяться при изменении направления процесса на противоположное (по той же линии) не имеет места в обратимых процессах, начинающихся на линии насыщения.

Причина этого ясна. В только что упомянутых случаях процессов AB_1, AB_2, AE_1, AE_2 предполагалось, что свойства системы изменяются постепенно и в бесконечно близких точках b_1, A, b_2 или e_1, A, e_2 свойства системы различаются бесконечно мало.

В системе же жидкость—пар это условие не соблюдается. Действительно (фиг. 8-4), пусть точка A' взята на нижней предельной кривой $B'A'K$. Изобарный процесс $A'f'$ происходит в однородной ненасыщенной жидкости постоянного состава. Изобарный же процесс $A'f$ происходит в смеси жидкость—пар и сопровождается изменением состава.

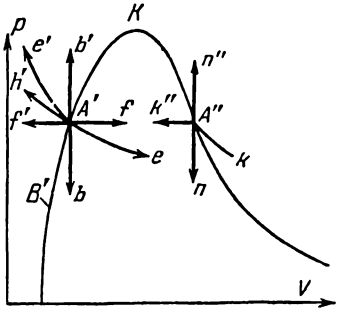
То же относится и к любому другому процессу $A'e'$ и ему противоположному $A'e$. Поэтому в состоянии A' теплоемкости

какого-либо обратимого процесса в двух противоположных направлениях $A'e'$ и $A'e$ не будут равны.

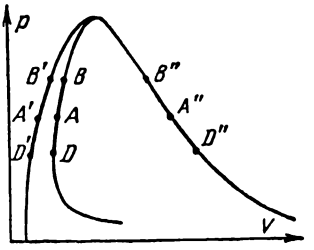
2°. Пусть $A'b'$ и $A'b$ — изохорные процессы, причем $A'b'$ происходит в однородной жидкости и сопровождается повышением давления, а $A'b$ — в смеси жидкость — пар и сопровождается понижением давления. Для удельной теплоемкости процесса $A'b'$ сохраним обозначение $c_{v'}$, а удельную теплоемкость процесса $A'b$ в состоянии A' обозначим γ'.

Подобно этому на верхней предельной кривой (фиг. 8-4) удельные теплоемкости изохорных процессов $A''n''$ и $A''n$ обозначим соответственно $c_{v''}$ и γ''.

Скрытая теплота изменения объема в обратимых изотермических противоположно направленных процессах $A'h'$ и $A'f$



Фиг. 8-4.



Фиг. 8-5.

(фиг. 8-4) тоже неодинакова. Обозначим скрытую теплоту процесса $A'f$ в состоянии A' через λ, а для скрытой теплоты процесса $A'h'$ сохраним обозначение l'.

Таким же образом скрытые теплоты изменения объема в состоянии A'' обозначим λ (процесс $A''k$) и l'' (процесс $A''k''$).

3°. Среди всех обратимых процессов, которые начинаются на линии насыщения, имеется только один, теплоемкость которого не изменяется при перемене направления процесса на прямо противоположное. Это — обратимый процесс $D'A'B'$ (фиг. 8-5), линия которого совпадает с кривой насыщения.

В процессе $D'A'B'$ состояние насыщенной однородной жидкости изменяется так, что она все время остается насыщенной и однородной: повышаются температура и давление, увеличивается удельный объем, но пар не образуется.

В состоянии A' теплоемкость противоположно направленных процессов $A'B'$ и $A'D'$ одинакова, так как по обе стороны от A' (направлениях $A'B'$ и $A'D'$) свойства жидкости изменяются постепенно.

То же можно сказать и о процессе $D''A''B''$, линия которого совпадает с верхней предельной кривой. В этом процессе

изменяются температура, давление и удельный объем, но однородный насыщенный пар остается однородным и насыщенным, жидкости не образуется.

Удельная теплоемкость процесса $A'B'$ (или $A'D'$), в котором однородная насыщенная жидкость остается однородной и насыщенной и который графически изображается нижней предельной кривой, называется удельной теплоемкостью на нижней предельной кривой. Соответственно удельная теплоемкость процесса $A''B''$ (или $A''D''$) называется удельной теплоемкостью на верхней предельной кривой. Мы их будем обозначать c' („на нижней предельной кривой") и c'' („на верхней предельной кривой").

4°. Нам нужно познакомиться еще с одной теплоемкостью.

Пусть состояние системы жидкость — пар изменяется при постоянном составе, например по линии DAB постоянного состава (фиг. 8-5). При этом будут изменяться давление, объем, температура и другие признаки системы. Теплоемкость на линии постоянного состава будем обозначать $C_{m''}$.

Между $C_{m''}$ и удельными теплоемкостями c' и c'' существует простая зависимость:

$$C_{m''}=m'c'+m''c''. \tag{8-4}$$

Чтобы установить эту зависимость, обратим внимание на то, что когда система состоит из частей, занимающих различные участки пространства, то во всяком процессе, не изменяющем масс частей, теплоемкость всей системы равна сумме теплоемкостей частей системы. В нашем случае $C_{m''}=C'+C''$, если C' и C'' — соответственно теплоемкости всей насыщенной жидкости и всего насыщенного пара.

С другой стороны, когда массы m' и m'' постоянны и в системе совершается процесс по линии постоянного состава, то состояние жидкости изменяется по нижней предельной кривой, а пара — по верхней. Следовательно,

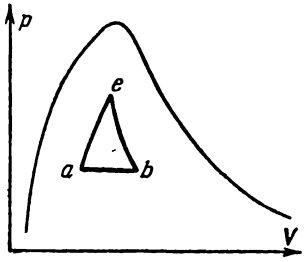
$$C'=m'c' \text{ и } C''=m''c''.$$

8-3. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ DQ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

1°. В предыдущем параграфе мы познакомились в общих чертах с различными теплоемкостями в системе жидкость — пар. Для установления их особенностей и зависимости между ними и различными скрытыми теплотами нам нужно вывести выражение для DQ, в предположении что за параметры системы приняты t, m'', m, причем $m=m'+m''=\text{const}$.

Пусть бесконечно близкие друг к другу состояния a, b, e (фиг. 8-6) расположены в области смеси жидкость — пар; ae —

произвольный элементарный обратимый процесс. Относящиеся к этому процессу бесконечно малые величины будут обозначаться буквой d. ab — элементарный изобарно-изотермический обратимый процесс, а be — элементарный обратимый процесс постоянного состава.



Фиг. 8-6.

Относящиеся к процессам ab и be бесконечно малые величины отметим соответственно индексами p и m''.

Для удобства обозрения обозначения сведены в таблицу:

Процесс	Приращения		Теплоемкость	Скрытая теплота парообразования	Количество теплоты
	температуры	количества пара			
ae	dt	dm''	C		$DQ = C\,dt$
ab	0	$d_p m'' = dm''$		L	$D_p Q = L d_p m''$
be	$d_{m''}t = dt$	0	$C'_{m''}$		$D_{m''} Q = C'_{m''} d_{m''}t$

В таблице $d_p m'' = dm''$, так как be — процесс постоянного состава, и $m''_b = m''_b$; $d_{m''}t = dt$, так как $t_a = t_b$.

По (17-13) имеем:

$$DQ = D_p Q + D_{m''} Q,$$

или

$$DQ = C dt = L dm'' + C'_{m''}\,dt.$$

В этом выражении теплоемкость C и удельная скрытая теплота парообразования L относятся к состоянию a, а теплоемкость $C'_{m''}$ — к состоянию b. Заменив, аналогично тому как это сделано при выводе (7-27) и (7-31), $C'_{m''}$ теплоемкостью $C_{m''}$ процесса постоянного состава ab в состоянии a, окончательно получаем:

$$DQ = C dt = L dm'' + C_{m''}\,dt; \tag{8-5}$$

$$C = C_{m''} + L\frac{dm''}{dt} \tag{8-6}$$

2°. Чтобы показать, что $C_{m''}$ и L — функции состояния, нужно применить одно из математических выражений первого начала. Это можно сделать, рассмотрев внутреннюю энергию или теплосодержание системы жидкость — пар.

В этой системе, как известно, выражения объема, внутренней энергии и теплосодержания одинаковы по форме:

$$V=m'v'+m''v''; \quad H=m'h'+m''h'' \tag{8-7}$$

Здесь V и H — объем и теплосодержание всей системы; v', v'', h', h'' — удельные объемы и теплосодержания насыщенной жидкости и насыщенного пара, являющиеся функциями только температуры или только давления.

Общая масса всей системы предполагается постоянной, т. е.

$$m=m'+m''=\text{const} \text{ и } dm'=-dm''$$

Поэтому, когда t и m'' — независимые переменные, то в элементарном процессе, вызывающем приращения dt и dm'' температуры и массы пара, приращение dH теплосодержания будет:

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial m''}\right)_t dm''+\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{m''} dt, \tag{8-8}$$

а по (8-7)

$$dH=(h''-h')\,dm''+\left(m'\frac{dh'}{dt}+m''\frac{dh''}{dt}\right)dt, \tag{8-9}$$

где согласно сказанному выше h' и h'' — функции t, а $\frac{dh'}{dt}$ и $\frac{dh''}{dt}$ — полные производные этих функций по t.

Из (8-8) и (8-9) находим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial m''}\right)_t=h''-h'; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{m''}=m'\frac{dh'}{dt}+m''\frac{dh''}{dt} \tag{8-10}$$

Совершенно таким же образом мы бы получили для внутренней энергии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m''}\right)_t=u''-u'; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{m''}=m'\frac{du'}{dt}+m''\frac{du''}{dt} \tag{8-11}$$

(8-10) и (8-11) по форме одинаковы с выражениями

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t=v''-v'; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{m''}=m'\frac{dv'}{dt}+m''\frac{dv''}{dt}, \tag{8-12}$$

выведенными в (2-26).

8-4. ТЕПЛОЕМКОСТИ $C_{m''}$, γ И СКРЫТЫЕ ТЕПЛОТЫ L, λ

1°. Вернемся к вопросу о $C_{m''}$ и L. Чтобы показать, что $C_{m''}$ и L — функции состояния, выведем (8-5) другим путем. Для этого воспользуемся выражением (7-48)

$$dH=DQ+Vdp, \text{ или } DQ=dH-Vdp, \tag{8-13}$$

в котором DQ, dH и dp — сообщенное (положительное или отрицательное) тепло, приращения теплосодержания и давления в произвольном элементарном обратимом процессе. В системе жидкость—пар $p=f(t)$ и, следовательно, $dp=\frac{dp}{dt}\,dt$. Поэтому, помня, что $V=m'v'+m''v''$ и воспользовавшись формулами (8-8) и (8-10), можно (8-13) переписать так:

$$DQ=(h''-h')dm''+\left[m'\left(\frac{dh'}{dt}-v'\frac{dp}{dt}\right)+m''\left(\frac{dh''}{dt}-v''\frac{dp}{dt}\right)\right]dt. \quad (8\text{-}14)$$

Пусть в насыщенной жидкости, масса которой равна единице, температура изменяется в процессе, который характеризуется нижней предельной кривой. Отнеся индексы насыщенной жидкости и сохранив малые буквы для удельных величин, можем для этого процесса использовать (8-13):

$$Dq'=dh'-v'dp, \quad \text{или} \quad \frac{Dq'}{dt}=\frac{dh'}{dt}-v'\frac{dp}{dt}$$

Здесь Dq' — теплота элементарного обратимого процесса, происходящего (как уже сказано) по нижней предельной кривой, и поэтому $\frac{Dq'}{dt}$ равна удельной теплоемкости c' (см. § 8-2, 3°).

Таким же образом мы нашли бы, что

$$\frac{Dq''}{dt}=c''=\frac{dh''}{dt}-v''\frac{dp}{dt},$$

где c'' — удельная теплоемкость насыщенного пара на верхней предельной кривой. Окончательно получаем из (8-14):

$$DQ=(m'c'+m''c'')\,dt+(h''-h')\,dm''. \quad (8\text{-}15)$$

Сравнив (8-15) и (8-5) и имея в виду (8-10), находим:

$$L=h''-h'=\left(\frac{\partial H}{\partial m''}\right)_t; \quad (8\text{-}16)$$

$$C_{m''}=m'c'+m''c'', \quad (8\text{-}17)$$

причем

$$c'=\frac{dh'}{dt}-v'\frac{dp}{dt}; \quad c''=\frac{dh''}{dt}-v''\frac{dp}{dt}. \quad (8\text{-}18)$$

2°. В (8-16) и (8-18) h', h'', v', v'', p — функции одной только температуры; следовательно, L, c', c'' — функции температуры системы жидкость—пар, а $C_{m''}$ — функция температуры и масс m', m'' жидкости и пара. Таким образом, L, c', c'', $C_{m''}$ являются функциями состояния системы.

В § 8-7 будут исследованы знаки c'' и c'.

Из (8-16) вытекает:

[8-А]. Удельная скрытая теплота парообразования равна разности удельных теплосодержаний насыщенных пара и жидкости при температуре парообразования.

Этот результат можно было предвидеть. Действительно, во всяком обратимом изобарном процессе $D_pQ = d_pH$ (6-65). Парообразование при $t = \text{const}$ является вместе с тем изобарным процессом, поэтому можно написать:

$$L = \left(\frac{DQ}{dm''}\right)_t = \left(\frac{DQ}{dm''}\right)_{t,\,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial m''}\right)_{t,\,p} = h'' - h'.$$

Таким образом, L совершенно не зависит от m' и m''.

В технике скрытую теплоту парообразования расчленяют на два слагаемых.

Так как

$$H = U + pV$$

и p — функция одной только температуры, то по (8-16)

$$L = \left(\frac{\partial H}{\partial m''}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial m''}\right)_t + p\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t \qquad (8\text{-}19)$$

или на основании (8-11) и (8-12)

$$L = h'' - h' = u'' - u' + p\,(v'' - v'). \qquad (8\text{-}20)$$

(8-20) можно получить непосредственно из (8-16), имея в виду, что

$$h' = u' + pv'; \quad h'' = u'' + pv''.$$

Выражение $p\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t = p\,(v'' - v')$ равно работе давления системы при изобарно-изотермическом переходе единицы массы насыщенной жидкости в насыщенный пар. Эту работу называют удельной внешней теплотой парообразования; действительно, в предположении что внешнее давление и давление системы одинаковы, имеем:

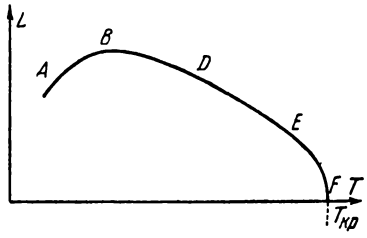
$$\left(\frac{DW_e}{dm''}\right)_t = -p\left(\frac{\partial V}{dm''}\right)_t, \text{ или } \left|\left(\frac{DW_e}{dm''}\right)_t\right| = p\left(\frac{\partial V}{dm''}\right)_t.$$

Слагаемое $\left(\frac{\partial U}{\partial m''}\right)_t = u'' - u'$ равно приращению внутренней энергии системы жидкость—пар, вызванному изобарно-изотермическим переходом единицы массы насыщенной жидкости в насыщенный пар. Это приращение называют удельной внутренней теплотой парообразования.

Таким образом, из (8-19) или (8-20) непосредственно вытекает:

[8-Б]. Удельная скрытая теплота парообразования равна сумме внутренней и внешней удельных теплот парообразования.

Выше было сказано, что удельная скрытая теплота парообразования — функция температуры. Типичный график этой функции представлен на фиг. 8-7. Скрытая теплота парообразования никогда не бывает отрицательной. Вблизи критической точки с повышением температуры L уменьшается и в критической точке становится равной нулю. Кривая $ABDEF$ подходит к критической точке под прямым углом. Подробное экспериментальное исследование показало, что у некоторых жидкостей при постепенном уменьшении температуры (начиная от критической) L, увеличиваясь, достигает максимума. Характер изменения L в области очень низких температур плохо исследован. Участок DE линии мало отклоняется от прямой. В дальнейшем будет показано, что можно теоретически обосновать (§ 13-6, конец) равенство нулю теплоты парообразования в критической точке и показать, что кривая должна подойти к оси абсцисс в критической точке под прямым углом; можно также объяснить существование максимума (в точке B).



Фиг. 8-7.

3°. В § 8-1 и 8-2 в формулах, относящихся к системе жидкость—пар, вместо l и c_v были введены обозначения λ и γ для скрытой теплоты изменения объема и теплоемкости при постоянном объеме. При этом (7-27) напишется так:

$$DQ = \gamma dt + \lambda dV, \tag{8-21}$$

где

$$\gamma = \left(\frac{DQ}{dt}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v; \tag{8-22}$$

$$\lambda = \left(\frac{DQ}{dV}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p; \tag{8-23}$$

$$\lambda = \omega \frac{dp}{dt}. \tag{8-24}$$

В (8-24) $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ заменена $\frac{dp}{dt}$, так как в системе жидкость—пар

$$p = f(t) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{td}\right)_v = \frac{dp}{dt} = f'(t) > 0.$$

L, v' и v'' тоже функции одной только температуры; кроме того, $L>0$; $v''-v'>0$. Поэтому из (8-3) и (8-24) следует:

[8-В]. В системе жидкость — пар ω и λ — положительные функции температуры.

Будучи независимыми от состава системы жидкость—пар, ω и λ неизменны во всех точках одной и той же изобары — изотермы этой системы.

4°. Для элементарного количества теплоты в произвольном обратимом процессе нами выведены три выражения: (7-27), (7-31) и (8-5).

Приведенное выше выражение (8-21) отличается от (7-27) только обозначениями. В этих выражениях дифференциалы правых частей (dt, dV, dp, dm'') должны быть независимыми. dt, dV, dm'' всегда, в любой системе, могут рассматриваться как независимые, а dt и dp в системе жидкость—пар не являются независимыми. Поэтому (7-31) неприменимо к системе жидкость—пар. Рассматривая произвольный элементарный обратимый процесс в этой системе, мы будем пользоваться (8-5) и (8-21):

$$DQ = C_{m''}dt + Ldm''; \tag{8-5}$$

$$DQ = \gamma dt + \lambda dV \tag{8-21}$$

Допустим, что в системе жидкость—пар происходит обратимый процесс постоянного состава; тогда

$$dm'' = 0; \quad dt = d_{m''}t; \quad dV = d_{m''}V; \quad DQ = D_{m''}Q;$$

одновременное рассмотрение (8-5) и (8-21) дает:

$$C_{m''}dt = \gamma d_{m''}t + \lambda d_{m''}V,$$

или

$$C_{m''} = \gamma + \lambda\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{m''} \tag{8-25}$$

Зависимость (8-25) удобна при пользовании диаграммой V—t. При пользовании же диаграммой $p-V$ можно несколько видоизменить (8-25), исходя из того, что по правилу цепного дифференцирования

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{m''} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''}\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{m''},$$

а в системе жидкость—пар

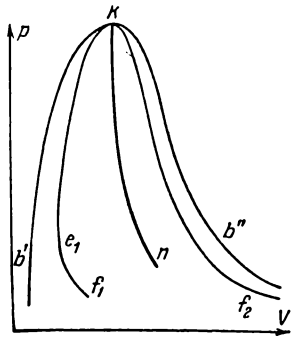
$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{m''} = \frac{dp}{dt}$$

Тогда из (8-25) получим:

$$C_{m''} = \gamma + \lambda\frac{dp}{dt}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''} \tag{8-26}$$

На фиг. 8-8 нанесены линия насыщения $b'Kb''$ и несколько линий постоянного состава: K_1', Kn, Kf_2.

Kn — единственная линия постоянного состава, касательная к которой в критической точке параллельна оси Op. Производная $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''}$ отрицательна во всех точках любой линии постоянного состава, расположенной правее Kn; на этих линиях в критической точке $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''} = -\infty$. Кроме того, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''}$ стремится к $-\infty$ на всех линиях постоянного состава, когда p стремится к нулю; единственным исключением является ветвь жидкости. На всех линиях постоянного состава, лежащих левее Kn в критической точке производная $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''} = +\infty$ и положительна в некотором интервале давлений, начиная с критического, например от K до e_1.



Фиг. 8-8.

Таким образом, производная $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''}$ может в зависимости от значений p и m'' принимать любые значения от $+\infty$ до $-\infty$; γ, как теплоемкость при $V = \text{const}$, положительна и конечна.

Следовательно, согласно (8-26) $C_{m''}$ безусловно положительна во всех точках области насыщения, в которых $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''} > 0$; теплоемкость $C_{m''}$ будет очень большой или бесконечно большой, когда эта производная велика или бесконечно велика. В тех же точках, где $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''} < 0$, теплоемкость $C_{m''}$ может быть и положительной и отрицательной. Так, в критической точке на линиях постоянного состава, расположенных правее Kn, и на всех линиях постоянного состава при $p = 0$ теплоемкость $C_{m''} = -\infty$ $\left[\text{так как } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{m''} = -\infty\right]$ Отсюда следует, что на нижних участках всех линий постоянного состава (за исключением ветви жидкости) $C_{m''}$ должна быть отрицательной; $C_{m''}$ также отрицательна на верхних участках линий постоянного состава, расположенных правее Kn.

Таким образом, на крайних верхней и нижней частях ветви пара теплоемкость $C_{m''}$ (или, что то же, удельная теплоемкость c'') отрицательна; на среднем участке о знаке $C_{m''}$ заранее ничего сказать нельзя (см. § 8-7, 1° и 8-7, 3°). Область,

где $C_{m''}$ отрицательна, можно уточнить следующим образом: на любой изобаре, на которой удельная теплоемкость c'' на верхней предельной кривой отрицательна, существует точка, в которой $C_{m''}=0$; во всех точках изобары, расположенных левее, теплоемкость $C_{m''}>0$; в точках же, лежащих правее, $C_{m''}<0$.

Чтобы в этом убедиться, перепишем (8-4) так:

$$C_{m''}=mc'+m''(c''-c').$$

При $t=\text{const}$ и $p=\text{const}$ теплоемкость $C_{m''}$ — линейная функция m''.

Отсюда, если $c''<0$, то $C_{m''}=0$ при значении m'', определяемом из условия

$$m''=m\frac{c'}{c'-c''}<m$$

(так как $c''<0$), или

$$x''=\frac{m''}{m}=\frac{c'}{c'-c''};$$

если $x''>\frac{c'}{c'-c''}$, то теплоемкость $C_{m''}$ отрицательна; при $x''<\frac{c'}{c'-c''}$ она положительна.

8-5. ТЕПЛОЕМКОСТИ $c_{v'}$, c', γ'; $c_{v''}$, c'', γ''; γ

1°. Чтобы установить связь между этими теплоемкостями, рассмотрим следующие элементарные обратимые процессы (фиг. 8-9):

$a'e'$ — по нижней предельной кривой (удельная теплоемкость c');

$a'\alpha_1$ — изохора (удельная теплоемкость $c_{v'}$);

$\alpha_1 e'$ — изотерма, которую можно заменять бесконечно близкой изотермой b_1a' (скрытая теплота изменения объема l).

Так как процессы $a'\alpha_1$ и α_1e' (или b_1a') происходят в однородной жидкости, то формула (7-29) $C=C_{v'}+l'\frac{dV'}{dt}$ применима, причем производная $\frac{dv'}{dt}$ относится к процессу $a'e'$, происходящему вдоль ветви жидкости, на которой удельный объем v' жидкости — функция температуры. При $m=1$ (7-29) дает:

$$c'=c_{v'}+l'\frac{dv'}{dt}. \qquad (8\text{-}27)$$

Перейдем теперь к рассмотрению других элементарных обратимых процессов (фиг. 8-9):

$a'f'$ — по нижней предельной кривой (удельная теплоемкость c');

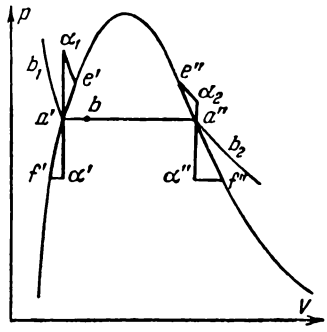
$a'\alpha'$ — изохора (удельная теплоемкость γ');

$\alpha'f'$ — изотерма, которую можно заменить бесконечно близкой изотермой $b\alpha'$ (скрытая теплота изменения объема λ).

Процессы $a'\alpha'$, $\alpha'f'$ (или ba') происходят в области жидкость—пар, поэтому применима формула (8-21), где DQ следует отнести к процессу $a'f'$, вместо γ и V — написать γ' и v'. Разделив на dt и снова заменив $\frac{dV}{dt}$ через $\frac{dv'}{dt}$, получим:

$$c' = \gamma' + \lambda \frac{dv'}{dt}. \tag{8-28}$$

В состоянии a' теплоемкость c' процессов $a'e'$ и $a'f'$ одинакова (см. § 8-2, 3°); теплоемкости $c_{v'}$ и γ' процессов $a'\alpha_1$ и $a'\alpha'$ положительны и неодинаковы (см. § 8-2, 2°); λ и l' положительны, так как в трех смежных областях (жидкость, жидкость—пар, газ) $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t > 0$. Что же касается производной $\frac{dv'}{dt}$, то она положительна во всех точках ветви жидкости и очень мала при низких температурах; с увеличением температуры $\frac{dv'}{dt}$ возрастает и стремится к бесконечности при приближении к критической точке.



Фиг. 8-9.

Поэтому из (8-27) и (8-28) следует, что во всех точках ветви жидкости

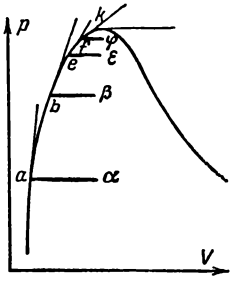
$$c' > c_{v'} > 0; \quad c' > \gamma' > 0. \tag{8-29}$$

С увеличением температуры разности $c' - c_{v'}$ и $c' - \gamma'$ возрастают и обращаются в положительные бесконечности в критической точке.

2°. К этим результатам можно также прийти, исходя из [7-3]. Действительно (фиг. 8-9), в точке a' увеличению объема соответствуют участки $a'e'$ ветви жидкости и $a'b$—ветви изотермы. При этом участок $a'e'$ расположен между изотермой $a'b$ и изохорой $a'\alpha_1$. Поэтому на основании [7-3] можно утверждать, что в точке a' теплоемкость c' процесса $a'e'$ больше теплоемкости $c_{v'}$ процесса $a'\alpha_1$ ($c' > c_{v'}$).

Уменьшению объема соответствуют участки $a'f'$ ветви жидкости и $a'b_1$ — ветви изотермы; участок $a'j'$ расположен между изотермой $a'b_1$ и изохорой $a'\alpha'$; следовательно, в точке a' теплоемкость c' процесса $a'f'$ больше теплоемкости γ' процесса $a'\alpha'$ ($c' > \gamma'$).

Пользуясь [7-3], можно также показать, что разность $c' - c_{v'}$ (или $c' - \gamma'$) возрастает при увеличении температуры и в критической точке ($c' = +\infty$).



Фиг. 8-10.

Для этого рассмотрим несколько точек (a, b, e, f, . . ,k) на ветви жидкости (фиг. 8-10). Проведем из этих точек изотермы $a\alpha$, $b\beta$, $e\varepsilon$, $f\varphi$. При низких давлениях и температурах ветвь $abefk$ жидкости почти совпадает с изохорой и образует с изотермой угол, близкий к $\frac{\pi}{2}$. С увеличением температуры этот угол уменьшается и стремится к нулю в критической точке. При этом во всех точках ветвь жидкости находится между изотермой и изохорой.

Чем меньше угол, образуемый в рассматриваемой точке линией $abefk$ с изотермой, т. е. чем сильнее отклоняется эта линия от изохоры, тем на основании [7-3] и диаграммы фиг. 7-18 больше разность $c' - c_{v'}$. В критической точке ветвь жидкости и изотерма имеют общую горизонтальную касательную, т. е. в этой точке ветвь жидкости совпадает с изотермой, а теплоемкость c', положительная на всей ветви жидкости, становится бесконечно большой.

3°. Вычтя почленно (8-27) из (8-28), приходим к выражению

$$\gamma' - c_{v'} = (l' - \lambda)\frac{dv'}{dt}, \qquad (8\text{-}30)$$

левая часть которого представляет собой разность теплоемкостей γ' и $c_{v'}$ в одном и том же состоянии a' на ветви жидкости (фиг. 8-9). Что касается правой части (8-30), то согласно (7-35) $l' = \omega'\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v'}$, и аналогично этому $\lambda = \omega\frac{dp}{dt}$.

Здесь l', ω', $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v'}$ — соответственно значения скрытой теплоты изменения объема, функции ω и производной $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ в состоянии a', когда мы приближаемся к этой точке слева, т. е. из области жидкости. λ, ω, $\frac{dp}{dt}$ — это значения тех же величин в состоянии a' при приближении к нему справа, из области

жидкость — пар. При этом в области жидкость — пар p — функция только t, и поэтому частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ заменяется полной производной $\frac{dp}{dt}$ (см. § 2-5).

Согласно (§ 2-5) в состоянии a'

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v'} > \frac{dp}{dt}. \tag{8-31}$$

Это объясняется резким различием в свойствах двух областей: жидкость и жидкость — пар. По той же причине могли бы отличаться друг от друга ω' и ω. Во всяком случае только на основании второго начала можно доказать, что $\omega' = \omega$ [см. (13-30)]. Но если принять $\omega' = \omega$ и учесть, что ω' положительна, то правая часть (8-30) оказывается положительной; следовательно,

$$\gamma' > c_{v'} \tag{8-32}$$

и по (8-29)

$$c' > \gamma' > c_{v'}.$$

Таким образом, согласно (8-32):

[8-Г]. Теплоемкость изохорного процесса, переводящего однородную насыщенную жидкость в область жидкость — пар, больше теплоемкости изохорного процесса, переводящего эту жидкость в область однородной ненасыщенной жидкости.

4°. Если бы мы рассмотрели процессы $a''e''$ (на верхней предельной кривой) фиг. 8-9, $a''\alpha_2$ и $\alpha_2 e''$ (или $a''b_2$) или $a''f''$, $a''\alpha''$, $\alpha''f''$ (или ba''), то таким же образом, как в п. 1° и 2° настоящего параграфа, получили бы:

$$c'' = c_{v''} + l''\frac{dv''}{dt}; \tag{8-33}$$

$$c'' = \gamma'' + \lambda\frac{dv''}{dt}; \tag{8-34}$$

$$\gamma'' - c_{v''} = (l'' - \lambda)\frac{dv''}{dt} \tag{8-35}$$

Эти три соотношения совершенно совпадают по форме с (8-28) и (8-30). Но удельный объем насыщенного пара — убывающая функция температуры:

$$\frac{dv''}{dt} < 0, \tag{8-36}$$

а
$$l'' = \omega'' \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0;$$
по (8-24)
$$\lambda = \omega \frac{dp}{dt}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < \frac{dp}{dt} \tag{8-37}$$
и, как увидим позднее, $\omega'' = \omega$.

Поэтому из (8-33) и (8-34) нельзя сделать никаких заключений о знаке теплоемкости c''. Мы можем только сказать, что
$$c'' < c_{v''}; \quad c'' < \gamma''$$

Рассмотрение ветви пара (см. § 8-7, 3°) показывает, что теплоемкость c'' бывает и положительной и отрицательной.

Из (8-36) и (8-37) следует:
$$\gamma'' > c_{v''}. \tag{8-38}$$

Это означает, что

[8-Д]. Теплоемкость изохорного процесса, переводящего сухой насыщенный пар в область смеси жидкость—пар, больше теплоемкости изохорного процесса, превращающего этот пар в газ (ненасыщенный пар).

5°. Между теплоемкостью γ и удельными теплоемкостями γ', γ'' существует простая зависимость:
$$\gamma = m'\gamma' + m''\gamma'', \tag{8-39}$$
напоминающая зависимость
$$C_{m''} = m'c' + m''c''. \tag{8-17}$$

Чтобы вывести (8-39), сопоставим (8-17) с (8-25) и (8-12). Тогда
$$\gamma = m'\left(c' - \lambda \frac{dv'}{dt}\right) + m''\left(c'' - \lambda \frac{dv''}{dt}\right).$$

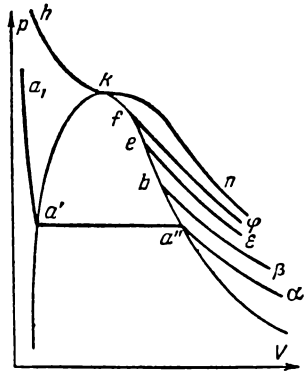
Но по (8-28) и (8-34)
$$c' - \lambda \frac{dv'}{dt} = \gamma'; \quad c'' - \lambda \frac{dv''}{dt} = \gamma''.$$

Отсюда непосредственно получается (8-39).

8-6. ОБРАТИМЫЕ АДИАБАТЫ НА ДИАГРАММЕ $p - V$

1°. О ходе обратимых адиабат на диаграмме $p - V$ можно составить себе полное представление, основываясь на свойствах изотерм (§ 2-4, 2-5), и поэтому целесообразно здесь вкратце повторить содержание § 2-4 и 2-5, а затем сделать некоторые добавления.

Если давление очень велико, а температура ниже критической, то система находится в состоянии однородной ненасыщенной жидкости. При постепенном увеличении объема изотерма $a_1 a' a'' \alpha$ (фиг. 8-11) пересекает линию насыщения в двух точках (a' — на ветви жидкости и a'' — на ветви пара) и дальше продолжается в однородной области ненасыщенного пара (газа).



Фиг. 8-11.

Участки $a_1 a'$ и $a'' \alpha$ в однородных областях спускаются слева направо, а участок $a' a''$ в области жидкость—пар — прямая, параллельная оси объемов. Кроме того, в любой точке участков $a_1 a'$ и $a'' \alpha$ изотермы производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ положительна; поэтому по (7-Л) и производная $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ должна быть положительной на этих участках. На участке же $a' a''$ p—функция только t; по этой причине $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p = 0$ [производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{dp}{dt}$ остается положительной [см. (7-17)].

Таким образом,

в однородных областях

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p > 0; \tag{8-40}$$

в неоднородной области жидкость — пар

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{dp}{dt} > 0; \quad \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p = 0. \tag{8-41}$$

За исключением критической точки, ветвь пара везде круче, чем изотерма (см. фиг. 8-11, где $f\varphi$, $e\varepsilon$, $b\beta$, $a''\alpha$ — участки изотерм в области газа).

Согласно (§ 2-5) на протяжении обеих однородных областей (жидкость, газ) производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ уменьшается при изотермическом увеличении объема; области жидкость — пар производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{dp}{dt}$ постоянна во всех точках (участка $a' a''$) изотермы. При переходе из одной области в другую производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ претерпевает разрыв.

В соответствии с изложенным в § 7-7 и 7-8 $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_t = l = \omega\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, причем l и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ имеют один знак. Поэтому в любой точке любой изотермы $a_1 a' a'' \alpha$ согласно (8-40) и (8-41)

$$l > 0; \quad \omega > 0$$

и, в частности, на участке $a' a''$

$$\lambda = \omega \frac{dp}{dt}.$$

Но $L = \lambda(v'' - v')$, а L, v'', v', $\frac{dp}{dt}$ — функции только температуры; следовательно, λ и ω — тоже функции температуры и сохраняют неизменными свои значения во всех точках участка $a' a''$ изотермы.

2°. При совпадении обратимой адиабаты с изотермой обращаются в нуль производные $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ (см. § 7-3).

Поэтому (8-40) и (8-41) показывают, что в области жидкость — пар и примыкающих к ней областях жидкости и газа обратимая адиабата нигде не совпадает с изотермой и не имеет с ней общей касательной.

В любой точке этих трех областей обратимая адиабата спускается слева направо, как это следует из условия устойчивости, и оказывается круче изотермы. Последнее видно, например, из того, что в этих областях обратимо-адиабатическое сжатие сопровождается повышением температуры и давления, т. е.

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s < 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s > 0.$$

Как видно из сказанного в § 5-10, эти неравенства могут иметь место одновременно с (8-40) и (8-41) только при условии, что обратимая адиабата круче изотермы.

При очень малых давлениях удельные объемы газа и насыщенного пара становятся очень большими и, наоборот, при очень малых удельных объемах давление на жидкость или газ должно быть очень велико.

Представляет интерес выяснить, каковы значения производной $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$, когда V стремится к бесконечности, и производной $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s$, когда к бесконечности стремится p.

Ответ на этот вопрос вытекает из следующей чисто математической теоремы: при конечном значении аргумента x функция $y = f(x)$ может стать бесконечно большой по абсолютной величине только тогда, если $\left|\frac{dy}{dx}\right| = \infty$. Приняв p и V соответственно за аргумент и функцию, видим, что V может стать бесконечно большим только тогда, если $\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s\right| = \infty$, или, так как всегда $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s < 0$, то при $p \to 0$ и $V \to \infty$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -\infty. \tag{8-42}$$

Таким же образом, приняв V за аргумент, а p — за функцию, получим:

$$p \to \infty \quad \text{при} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \to -\infty. \tag{8-43}$$

При этом V, как это вытекает из физических соображений, стремится к малой, но конечной величине.

Соотношения (8-42) и (8-43), выведенные для обратимой адиабаты, имеют место, очевидно, и в случае изотермы.

3°. Мы видели (§ 2-4), что при переходе из одной области в другую (например, из области однородной жидкости в область жидкость — пар) изотерма (на диаграмме $p - V$) резко изменяет направление, образуя излом. Это справедливо и относительно других кривых, изображающих какой-либо определенный процесс. Исключение представляют изохора и изобара и те линии, касательные к которым в точках пересечения с линией насыщения параллельны оси объемов или давлений.

Общее и простое доказательство излома обратимых адиабат, основанное на втором начале термодинамики, дано в гл. 20.

Оно приводит к следующему совершенно общему положению.

На диаграмме $p - V$ при переходе из области жидкость—пар в любую из однородных областей (жидкость, газ) обратимая адиабата преломляется и становится более крутой.

Излом на ветви жидкости гораздо заметнее излома на ветви пара.

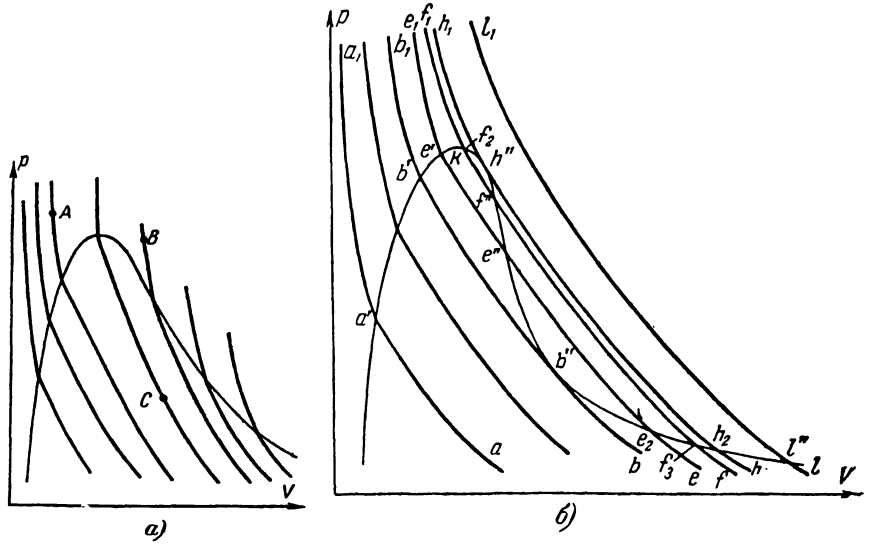
8-7. ОБРАТИМЫЕ АДИАБАТЫ НА ДИАГРАММЕ $p - V$ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1°. Форма ветви жидкости такова, что обратимая адиабата не может ни касаться, ни пересечь ее более чем в одной точке; ветвь же пара такова, что вполне возможно существо-

вание обратимых адиабат, имеющих с ней более одной общей точки или пересекающих и ее и ветвь жидкости.

По тому, как пересекаются обратимые адиабаты с линией насыщения, можно разбить все системы жидкость — пар на две группы:

I. Системы жидкость — пар, в которых каждая обратимая адиабата пересекает линию насыщения один раз (фиг. 8-12,*а*).



Фиг. 8-12.

II. Системы жидкость — пар, в которых некоторые из обратимых адиабат имеют не одну, а больше общих точек с линией насыщения (фиг. 8-12,*б*).

Обратим внимание на точки пересечения обратимых адиабат с ветвью пара в системах группы I (фиг. 8-12,*а*).

Мы видим, что в точке пересечения адиабата круче ветви пара. Между тем, как сказано в § 8-6, 1°, изотерма в каждой точке ветви пара положе последней. Таким образом, ветвь пара в каждой точке оказывается расположенной между обратимой адиабатой и изотермой; поэтому согласно гл. 7 на всем протяжении ветви пара теплоемкость c'' („на верхней предельной кривой") отрицательна.

Мы можем также заключить, что $|c''|$ велика при малых p и $c'' \to -\infty$ при $p \to 0$.

Действительно, при малых p с дальнейшим уменьшением давления уменьшается угол между изотермой и ветвью пара (в направлении увеличения объема), т. е. ветвь пара стремится к совпадению с изотермой при $p \to 0$.

Отсюда следует, что на обратимой адиабате, вошедшей в область насыщения, масса пара $m'' \to 0$ при $p \to 0$. Чтобы это показать, положим в (8-5) $DQ = 0$; тогда для обратимой адиабаты получим:

$$d_s m'' = -\frac{C_{m''}}{L} d_s t$$

Правую часть этого равенства можно несколько преобразовать, пользуясь выражением (8-17) для $C_{m''}$

$$C_{m''} = m'c' + m''c''$$

и заменив $d_s t$ через $\frac{dt}{dp} d_s p$ (рассматривая t как функцию p).

Тогда

$$\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_s = -\frac{m'c' + m''c''}{L} \frac{dt}{dp}.$$

Применим эту зависимость к области малых давлений; тогда $\frac{dp}{dt}$ мала и стремится к нулю при $p \to 0$; следовательно, $\frac{dt}{dp}$ велика и стремится к $+\infty$ при $p \to 0$. К тому же, как было выше сказано, $|c''|$ велика и $c'' \to -\infty$ при $p \to 0$; между тем L и c' конечны и невелики.

Отсюда следует, что при любом конечном значении m'' производная $\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_s$ положительна и очень велика, так что даже малому уменьшению давления должно соответствовать весьма значительное уменьшение m'', пока масса m'' пара не станет бесконечно малой.

2°. Рассмотрим эти же вопросы в случае системы группы II. Из сравнения фиг. 8-12, *а* и 8-12, *б* ясно, что обратимые адиабаты, пересекающие ветвь жидкости при низких давлениях, одинаковы в обеих группах. Различие между группами I и II имеет место только для тех обратимых адиабат, которые пересекают ветвь жидкости при давлениях, близких к критическому, или ветвь пара при любых давлениях.

Перейдем (фиг. 8-12, *б*) к адиабатам, пересекающим ветвь жидкости недалеко от k. Участок $b'b''b$ адиабаты $b_1b'b''b$ касается в точке b'' ветви $kf''e''b''l''$ пара, но целиком расположен в области жидкость—пар. Адиабата $e_1e'e''e_2e$, расположенная несколько выше адиабаты $b_1b'b''b$, встречает ветвь жидкости в точке e' и пересекает ветвь пара в двух точках: e'', e_2. Участок $e''e_2$ расположен в области газа и оказывается более крутым, чем прилегающие участки $e'e''$ и e_2e. В точке e_2 адиабата снова вступает в область жидкость—пар.

Все адиабаты, лежащие между $b_1b'b''b$ и $h_1h''h_2h$, пересекают линию насыщения 3 раза, причем или одна точка пересечения (например, e') лежит на ветви жидкости, а две (e'', e_2; f'', f_3) — на ветви пара, или все три пересечения имеют место с ветвью пара. Адиабаты, расположенные правее $h_1h''h_2h$, пересекают линию насыщения всего один раз, а именно в точке, расположенной правее h_2; например, адиабата $l_1l''l$ пересекает ветвь пара в точке l''.

Участок обратимой адиабаты (группы II), начало и конец которого лежат на линии насыщения и который расположен в области жидкость — пар, назовем „средним". Участок $a'a$ не является средним, так как, хотя он целиком расположен в области жидкость — пар, его конец a не лежит на линии насыщения; участок $e''e_2$ тоже не средний, так как хотя его концы (e'' и e_2) лежат на линии насыщения, он не расположен в области жидкость — пар. Средними являются участки $b'b''$, $e'e''$, f_2f''. Мы уже видели, что средний участок имеют только те адиабаты, которые близки к критической точке.

Длина среднего участка постепенно уменьшается при переходе от одной адиабаты к другой, расположенной выше. Действительно, на фиг. 8-12, *б* $f_2f'' < \smile e'e'' < \smile b'b''$. Первая адиабата на фиг. 8-12, *б* ($h_1h''h_2h$), на которой средний участок обращается в точку, касается линии насыщения (в точке h''). Нетрудно убедиться, что точка касания будет находиться на ветви пара. В самом деле, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s < 0$ во всех точках обратимых адиабат. Между тем на ветви жидкости $\frac{dv'}{dp} > 0$; на ветви же пара правее критической точки везде $\frac{dv''}{dp} < 0$. Отсюда и следует, что касание первой обратимый адиабаты, лишенной среднего участка, с линией насыщения может иметь место на ветви пара.

Таким образом, на ветви пара имеются две точки (h'' и b''), в которых эта ветвь касается первой и последней из адиабат, имеющих средний участок.

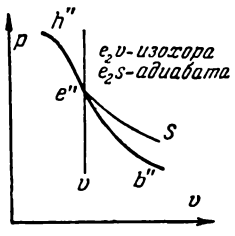
3°. В (8-29) показано, что теплоемкость c' на нижней предельной кривой положительна. В § 8-5, 4° нам не удалось установить знака теплоемкости c'' на верхней предельной кривой. Мы установили, что $c'' < 0$ в случае систем жидкость — пар I группы. Исследуем теперь этот вопрос для системы жидкость — пар II группы.

Рассмотрим какую-нибудь обратимую адиабату, например $f_1f_2f''f_3f$. В точке f'' уменьшению объема соответствует направление адиабаты от f'' к f_2; при увеличении же объема адиабата направлена от f'' к f_3; в точке f_3 увеличению объема соответствует направление от f_3 к f.

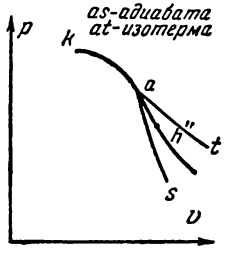
В последующем будем рассматривать только те направления адиабат, которые соответствуют увеличению объема. В точках e'' и f'' ветви пара адиабата (при увеличении объема) выходит из области жидкость — пар. Это имеет место для всех адиабат, пересекающих ветвь пара между точками h'' и b''.

В точке f_3 ветви пара адиабата, наоборот, входит (при увеличении объема) в область жидкость — пар. Это имеет место для всех адиабат, которые пересекают ветвь пара на участках kh'' и $b''h_2l''$.

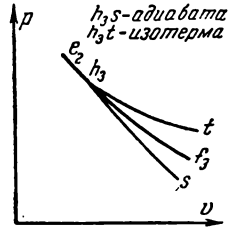
В каждой точке участка $h''b''$ (фиг. 8-13) ветвь пара расположена между изохорой и обратимой адиабатой, и поэтому



Фиг. 8-13.



Фиг. 8-14.



Фиг. 8-15.

согласно [7-3] теплоемкость c'' во всех точках этого участка положительна.

Наоборот, в каждой точке крайних участков kh'' и $b''h_2e''$ (фиг. 8-14 и 8-15) ветвь пара оказывается между обратимой адиабатой и изотермой, и согласно [7-3] теплоемкость c'' должна быть отрицательной во всех точках этих участков.

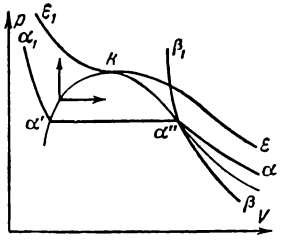
В критической точке ветвь пара и изотерма касаются, во всех других точках участка ветвь пара ниже изотермы; следовательно, по [7-3] в критической точке $c''=-\infty$.

Таким образом,

> [8-Е]. Точки (h'' и b'', группа II) касания обратимых адиабат с верхней предельной кривой делят последнюю на три участка. На среднем участке ($h''b''$) теплоемкость c'' положительна; на крайних участках теплоемкость c'' отрицательна, а в точках касания $c''=0$.
>
> На верхнем крайнем участке при приближении к критической точке абсолютное значение c'' возрастает беспредельно и в критической точке $c''=-\infty$.

В § 8-5, 2° было показано, что на нижней предельной кривой в критической точке $c'=+\infty$. Следовательно, при переходе по линии насыщения через критическую точку теплоемкость переходит от $+\infty$ к $-\infty$. Это легко объяснить на основании [7-3]. Рассмотрим „купол" $a'ka''$ линии насыщения,

состоящий из небольших верхних участков $\alpha' k$ ветви жидкости и $k\alpha''$ ветви пара (фиг. 8-16); $\alpha_1\alpha'\alpha''\alpha$ — изотерма; $\beta_1\alpha''\beta$ — обратимая адиабата; $\varepsilon_1 k\varepsilon$ — критическая изотерма. В каждой своей точке линия $\alpha' k$ расположена „между изотермой и вверх направленной изохорой". В каждой своей точке линия $k\alpha''$ расположена „между изотермой и адиабатой". В точке k происходит переход от одного расположения к другому. Согласно [7-3] при этом теплоемкость должна перейти от $+\infty$ к $-\infty$.



Фиг. 8-16.

Примеры систем групп I и II.

Группа I: вода — пар — теплоемкость c'' на ветви пара всюду отрицательна.

Группа II: 1. Жидкость — пар SO_2 (сернистый ангидрид) — теплоемкость c'' положительна между температурами 91,5 и 114,0° С.

2. Эфир. На ветви пара теплоемкость c'' положительна в значительном интервале температур; так,

при температурах	0	40	80	120° С
c''	0,116	0,120	0,128	0,133

3. Бензол. На ветви пара

при температурах	0	70	140	210° С
c''	$-0{,}115$	$-0{,}038$	$+0{,}048$	0,115

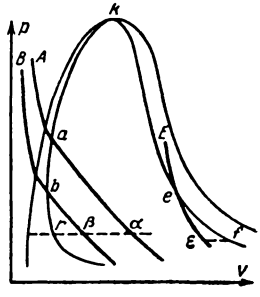
4°. Познакомившись с ходом обратимых адиабат, можем вывести ряд заключений физического характера.

Адиабаты, лежащие левее критической точки и пересекающие ветвь жидкости при низких давлениях и температурах (например, $a_1a'a$, фиг. 8-12, *б*), не доходят до ветви пара. Это означает, что если обратимо-адиабатическое расширение ненасыщенной жидкости началось при температуре, которая значительно ниже критической, то каково бы ни было падение давления, нельзя перевести всю жидкость в газообразное состояние.

Ненасыщенную жидкость можно целиком перевести в газообразное состояние посредством обратимо-адиабатического расширения только тогда, если начальное состояние лежит на одной из адиабат, имеющих средний участок (например, адиабаты $b_1b'b''$, $e_1e'e''$, фиг. 8-12, *б*).

Всякая обратимая адиабата, начинающаяся в области газа (например, $h_1h''h_2h$, $l_1l''l$, начинающиеся соответственно в точках h_1 и l_1), будучи достаточно продолженной, проникает в область жидкость—пар. Отсюда следует, что обратимо-адиа-

батическим расширением всегда можно перевести газ в состояние насыщенного пара или смеси жидкость — пар. Если в группе II начальное состояние газа определяется точкой, которая лежит левее адиабаты $h_1h''h_2$ и выше h'' (например, если начальным состоянием является f_1), то состояние насыщенного пара достигается на участке kh'' (например, в точке f_2) при давлении, близком к критическому.



Фиг. 8-17.

При всяком другом начальном состоянии насыщение будет достигнуто при низких давлениях, далеких от критического.

5°. Наконец, значительный интерес представляет вопрос о том, как изменяется состав смеси жидкость — пар в обратимо-адиабатическом процессе. На этот вопрос легко ответить, когда на диаграмме $p—V$ нанесены линии постоянного состава. При понижении давления могут представиться два случая (фиг. 8-17):

Обратимая адиабата располагается правее линии постоянного состава; например, адиабата $Aa\alpha$ ниже точки a лежит правее линии постоянного состава kab; адиабата $Bb\beta$ тоже располагается правее kab ниже точки b.

Обратимая адиабата лежит левее линии постоянного состава; это имеет место ниже точки e, в которой линия постоянного состава kef пересекается с обратимой адиабатой $Ee\varepsilon$.

Количество пара m'' возрастает на изобаре слева направо. Поэтому имеем:

$$m''_\alpha > m''_r = m''_a;\ m''_\beta > m''_r = m''_b;\ m''_\varepsilon < m''_f = m''_e.$$

Таким образом, видим, что обратимо-адиабатическое расширение смеси вызывает в первом случае увеличение количества пара, а во втором — уменьшение.

С другой стороны, в первом случае линия постоянного состава лежит между изохорой и адиабатой (например, в точке b) или между изотермой и вверх направленной изохорой (например, в точке a), и потому теплоемкость $C_{m''}$ на этой линии положительна.

Во втором же случае линия постоянного состава располагается между адиабатой и изотермой (например, в точке e) и $C_{m''} < 0$.

Увязывая знак теплоемкости $C_{m''}$ на линии постоянного состава со знаком изменения количества пара в обратимо-адиа-

батическом расширении, можем полученные результаты формулировать так:

[8-Ж]. Обратимо-адиабатическое расширение смеси жидкость — пар увеличивает количество пара в тех состояниях, в которых линия постоянного состава расположена между изохорой и адиабатой или между изотермой и изохорой, и вследствие этого теплоемкость $C_{m''}$ на этой линии положительна. Когда линия постоянного состава расположена между адиабатой и изотермой и вследствие этого теплоемкость $C_{m''}$ отрицательна, обратно-адиабатическое расширение смеси уменьшает количество пара.

Обозначим через p_k, $p_{h''}$, $p_{b''}$ давления системы жидкость — пар в критической точке k и в точках h'', b'' касания адиабат (фиг. 8-12, *б*). Мы уже знаем, что какова бы ни была степень сухости, $C_{m''}>0$ при всех значениях давления между $p_{h''}$ и $p_{b''}$. При давлениях от p_k до $p_{h''}$ и ниже $p_{b''}$ $C_{m''}>0$, если степень сухости мала, и $C_{m''}<0$, если степень сухости близка к единице. Имея еще в виду, что обратимо-адиабатическое расширение в области жидкость — пар сопровождается понижением температуры и давления, можно (8-Ж) высказать так:

[8-З]. В группе II обратимо-адиабатическое понижение давления системы жидкость — пар от $p_{h''}$ до $p_{b''}$ всегда вызывает увеличение количества пара. Такое же понижение давления от p_k до $p_{h''}$ и от $p_{b''}$ до 0 вызывает увеличение количества пара, если степень сухости мала, и уменьшение количества пара, когда степень сухости близка к единице.

[8-Ж] и [8-З] легко выводятся из выражений (8-5) и (8-21) для DQ. Положив в (8-5) $DQ=0$, получим: $\left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_s=-\frac{C_{m''}}{L}$, причем $L>0$ всегда. Отсюда следует, что $\left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_s$ и $C_{m''}$ всегда имеют разные знаки — в полном согласии с [8-З].

Положив в (8-5) и (8-21) $DQ=0$, имеем:

$$C_{m''}d_st=Ld_sm''; \quad \gamma d_st=-\lambda d_sV;$$

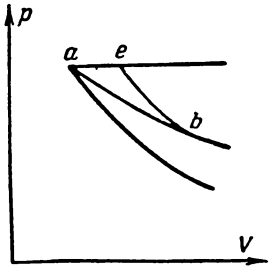
разделив почленно первое равенство на второе, находим:

$$\frac{C_{m''}}{\gamma}=\frac{L}{\lambda}\left(\frac{\partial m''}{\partial V}\right)_s. \tag{8-44}$$

Так как γ, L и λ всегда положительны, то из (8-44) следует, что $\left(\frac{\partial m''}{\partial V}\right)_s$ и $C_{m''}$ всегда имеют один знак, а это и есть то, что выражает положение [8-Ж].

8-8. ЛИНИИ ПОСТОЯННОГО ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ (ИЗЭНТАЛЬПЫ) НА ДИАГРАММЕ $p-V$

1°. Процессы постоянного теплосодержания играют весьма важную роль в технике (с одним из таких процессов мы познакомимся в следующей главе). Чтобы определить ход этих линий на диаграмме $p-V$, удобнее всего воспользоваться тем, что теплосодержание — признак системы и ее приращение зависит только от начального и конечного состояний. Рассмотрим три состояния: a, b, e (фиг 8-18). Очевидно,



Фиг. 8-18.

$$H_b-H_a=(H_b-H_e)+(H_e-H_a).$$

Отсюда ясно, что мы будем иметь $H_b=H_a$, т. е. точки a и b будут лежать на одной изэнтальпе только в том случае, если

$$(H_b-H_e)+(H_e-H_a)=0. \tag{8-45}$$

Пусть точки a, b, e бесконечно близки друг к другу и выбраны так, что a и e лежат на одной изобаре, а e и b — на обратимой адиабате. Теперь разности H_b-H_e и H_e-H_a будут бесконечно малыми и могут быть обозначены соответственно через d_sH и d_pH:

$$d_sH=H_b-H_e;\quad d_pH=H_e-H_a. \tag{8-46}$$

Следовательно, если бесконечно близкие точки a и b лежат на одной изэнтальпе, то

$$d_sH+d_pH=0. \tag{8-45'}$$

Воспользуемся уравнением первого начала (6-59):

$$dH=DQ+Vdp.$$

Тода в случае обратимо-адиабатического процесса

$$d_sH=Vd_sp, \tag{8-47}$$

т. е. на обратимой адиабате энтальпия возрастает при увеличении и уменьшается при падении давления.

На изобаре ($dp=0$) имеем:

$$d_pH=D_pQ. \tag{8-48}$$

По (7-25) в области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа $\left(\frac{dQ}{dV}\right)_p>0$ или при

$$d_pQ>0 \text{ при } d_pV>0. \tag{8-49}$$

Из (8-49) следует, что во всех этих областях изэнтальпа располагается так, как показано на фиг. 8-18,*аб*.

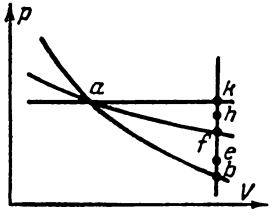
[8-И]. В области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа изэнтальпа на диаграмме $p-V$ спускается слева направо, но оказывается более пологой, чем обратимая адиабата. Поэтому при увеличении объема изэнтальпа располагается выше и правее обратимой адиабаты.

Из [8-И] можно вывести следующие заключения:

[8-К]. Если возрастанию объема на изэнтальпе соответствует понижение температуры, то изэнтальпа располагается между обратимой адиабатой и изотермой.

[8-Л]. Если возрастанию объема на изэнтальпе соответствует повышение температуры, то изэнтальпа располагается между изотермой и изобарой.

Эти два заключения несколько уточняют расположение изэнтальпы, вводя вместо широких границ („между адиабатой и изобарой") более узкие: „между адиабатой и изотермой" или „между изотермой и изобарой". В справедливости [8-К] и [8-Л] нетрудно убедиться. Пусть (фиг. 8-19) *ab*, *af* и *ak* — соответственно обратимые адиабата, изотерма и изобара, а *bfk* — изохора. Так как *af* — изотерма, то $t_a=t_f$, а на изохоре температура падает вместе с давлением, ввиду того что $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v>0$. Следовательно, $t_k>t_f>t_b$ Если на изэнтальпе при возрастании объема температура падает, то в точке *e*, принадлежащей изэнтальпе и расположенной на изохоре *bfk*, $t_e<t_a$ или $t_e<t_f$, т. е. на изохоре *bfk* точка *e* ниже *f*



Фиг. 8-19.

Этот результат в связи с [8-И] приведет к [8-К]. Если, наоборот, на изэнтальпе вместе с увеличением объема повышается температура, то в точке *h*, принадлежащей изэнтальпе и изохоре, $t_h>t_f$; поэтому *h* выше *f* и изэнтальпа *ah* оказывается между изотермой и изобарой.

[8-И] приводит к следующему общему результату:

[8-М]. Пусть из одного и того же состояния начаты изэнтальпический и обратимо-адиабатический процессы, приводящие к одинаковому понижению давления.

Если по окончании обратимо-адиабатического процесса система окажется однородной (т. е. в состоянии однородной жидкости или однородного газа), то температура системы будет ниже, чем в конце изэнтальпического процесса.

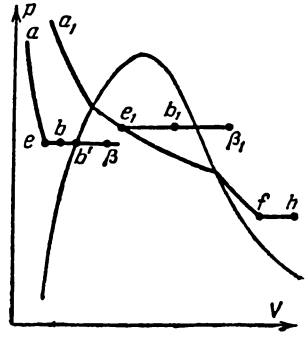
Если же по окончании обратимо-адиабатического расширения система окажется в состоянии насыщения, то количество жидкости будет больше, чем в конце изэнтальпического процесса.

Чтобы доказать это, рассмотрим несколько возможных случаев (фиг. 8-20). Пусть ae — обратимая адиабата, оканчивающаяся в области жидкости. Изэнтальпа, начатая тоже в состоянии a, должна расположиться правее, и потому она закончится в одной из точек b, b', β изобары $eb\beta$.

Так как в подавляющем большинстве случаев в области жидкости $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p > 0$, то в каждой точке, расположенной правее e на изобаре $e\beta$, температура будет выше, чем в точке e.

Пусть обратимая адиабата a_1e_1f оканчивается в области газа.

Изэнтальпа, начатая также в точке a_1, будучи расположена правее адиабаты, закончится, скажем, в точке h на изобаре fh. Опять-таки по § 5-10 в точке h температура должна быть выше, чем в точке f.



Фиг. 8-20.

Наконец, пусть обратимая адиабата a_1e_1 заканчивается в области жидкость — пар в состоянии e_1. Если на $e_1\beta_1$ изобаре прервать и изэнтальпу, начатую в точке a_1, то получим какую-нибудь точку b_1 в области жидкость — пар или точку β_1 в области газа. В точке e_1 больше жидкости, чем в точках b_1 и β_1 (β_1 — в области газа, следовательно, в этой точке жидкости вовсе нет). Таким образом, положение [8-М] доказано полностью.

3°. Рассматривая семейство изэнтальп, полезно иметь в виду, что

[8-Н]. В области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа теплосодержание возрастает на изохоре вместе с увеличением давления.

Чтобы в этом убедиться, рассмотрим на диаграмме $p - V$ изэнтальпу *abef* (фиг. 8-21), изобару *ke* и изохору *kb*. *abef* — изэнтальпа, и поэтому

$$H_b - H_k = H_e - H_k, \tag{8-50}$$

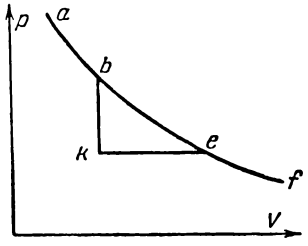
но на изобаре приращение энтальпии равно сообщенной теплоте, т. е.

$$H_e - H_k = Q_{ek} > 0.$$

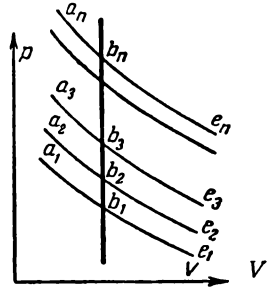
Таким образом, из (8-50) следует:

$$H_b > H_k. \tag{8-51}$$

Это и является доказательством выдвитутого положения. Представим себе (фиг. 8-22) изохору $b_1 b_n$ и семейство изэнтальп $a_1 e_1$, $a_2 e_2$, ..., $a_n e_n$, на которых значения теплосодержания соответственно равны H_1, H_2, ..., H_n.



Фиг. 8-21.



Фиг. 8-22.

Изэнтальпы расположены так, что $a_2 e_2$ выше $a_1 e_1$, $a_3 e_3$ выше $a_2 e_2$ и т. д. Точки пересечения изэнтальп с изохорой будут b_1, b_2, ..., b_n, а давления в этих точках p_1, p_2, ..., p_n, причем

$$p_1 < p_2 < p_3 < \ldots < p_n.$$

Согласно (8-51) имеем:

$$H_1 < H_2 < H_3 < \ldots < H_n,$$

т. е. в семействе изэнтальп чем выше расположена изэнтальпа, тем больше на ней значение теплосодержания.

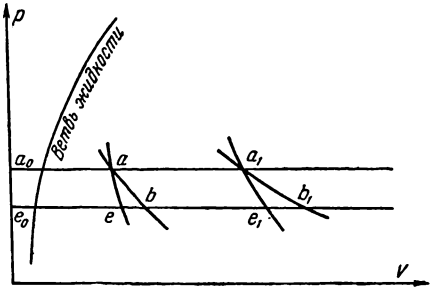
8-9. ИЗЭНТАЛЬПЫ НА ДИАГРАММЕ $p - V$ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1°. На ветвях жидкости и пара изотерма и адиабата преломляются. То же имеет место с изэнтальпой (фиг. 8-23).

Переходя из однородной области в области жидкость — пар, изэнтальпа внезапно становится более пологой. Мы уже

видели, что обратимая адиабата, пересекшая ветвь жидкости при низком давлении, упирается в области жидкость — пар в ось объемов и не доходит до ветви пара. В противоположность этому изэнтальпа, пересекшая ветвь жидкости, всегда пересечет и ветвь пара. Общее: изэнтальпа вовсе не пересекает линию насыщения или пересекает ее 2 раза, при-

Фиг. 8-23.



Фиг. 8-24.

чем иногда обе точки пересечения принадлежат ветви пара (фиг. 8-25). В гл. 9 приведено доказательство этого, а здесь дается лишь простое объяснение этого отличия изэнтальпы от обратимой адиабаты.

Пусть на изобарах e_0e_1 и a_0a_1 (фиг. 8-24) давления соответственно равны:

$$p \text{ и } p+dp; \quad dp=e_0a_0>0;$$

ae и a_1e_1 — элементарные участки обратимых адиабат; ab и a_1b_1 — элементарные участки изэнтальп. На всех этих участках приращения давления

$$d_sp=d_kp=-dp;$$

приращения энтальпии:

на участке ae

$$d_sH=H_e-H_a;$$

на участке изобары eb

$$d_pH=H_b-H_e;$$

приращение объема на участке eb

$$d_pV=V_b-V_e;$$

d_pV — элементарное приращение объема при переходе по изобаре от конечной точки e адиабаты ae к конечной точке b изэнтальпы ab.

Применяя выражение $dH=DQ+Vdp$ сначала к процессу ae, а затем к eb, получаем:

$$d_sH=Vd_sp=-Vdp;\ V=a_0a;\ d_pH=D_pQ=\lambda d_pV.$$

Последнее равенство следует из того, что в системе жидкость—пар $DQ=\gamma dt+\lambda dV$, а на изобаре eb $dt=0$. Очевидно,

$$H_b-H_a=(H_b-H_e)+(H_e-H_a)=d_pH=d_sH.$$

Но ab — изэнтальпа, поэтому

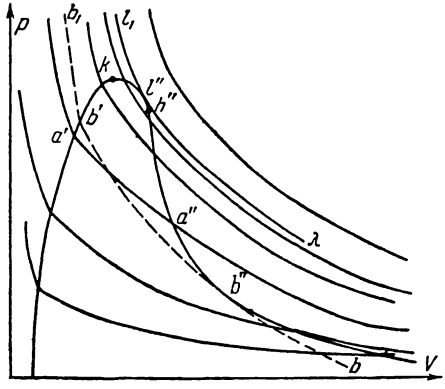
$$d_pH+d_sH=0,$$

или

$$\lambda d_pV=Vdp;$$

$$d_pV=\frac{dp}{\lambda}V$$

В этом выражении λ зависит только от t (или p), а dp определяется выбранными изобарами a_0a_1 и e_0e_1. Следовательно, дробь $\frac{dp}{\lambda}$ одинакова для участков всех изэнтальп между бесконечно близкими изобарами системы жидкость — пар, а d_pV пропорционально начальному объему. Так, если $a_0a_1=2a_0a$, т. е. $V_1=2V$, то $e_1b_1=2eb$.



Фиг. 8-25.

При малых значениях давления в смеси жидкость — пар объем изменяется на изобаре от V' до V'', причем объем V'' очень велик и стремится к бесконечности при уменьшении давления до нуля. Поэтому при очень малых давлениях изэнтальпа вблизи ветви пара должна быть очень пологой, почти параллельной оси объемов.

Таким образом (фиг. 8-25), понятно, что в какой бы точке изэнтальпа ни пересекла ветвь жидкости, в области жидкость—пар при понижении давления объем на изэнтальпе станет увеличиваться все быстрее, изэнтальпа достигнет ветви пара и пересечет ее.

В точке пересечения с ветвью пара изэнтальпа, переходя в область газа, становится внезапно несколько более крутой, чем в смеси жидкость — пар, но продолжает оставаться менее крутой, чем ветвь пара.

В области газа по мере уменьшения давления изэнтальпа становится все более пологой. Следовательно, изэнтальпа, вступившая в область газа из области жидкость — пар, не может пересечь в какой-либо другой точке ветвь пара.

2°. Все сказанное в предыдущем и настоящем параграфах обосновывает вид изэнтальп, указанный на фиг. 8-25 [где $b_1b'b''b$ — адиабата; h'', b'' — точки касания адиабат (фиг. 8-12, *б*); k — критическая точка].

Назовем, как в случае изотермы или адиабаты, средним участком тот, который расположен между двумя точками линии насыщения, например $a'a''$ (фиг. 8-25).

На изотермах фиг. 8-11 средний участок горизонтален, он уменьшается с увеличением температуры изотермы и исчезает в критической точке. Обратимые адиабаты вовсе не имеют среднего участка (группа I) или не имеют этого участка (§ 8-7, 2°) при малых давлениях (группа II).

Все изэнтальпы, имеющие с линией насыщения одну общую точку, имеют средний участок, но не прямолинеиный и не горизонтальный, а криволинейный, спускающийся слева направо. По мере увеличения давления и значений энтальпии средний участок уменьшается и при некотором значении энтальпии, когда точки пересечения линии насыщения с изэнтальпой сливаются, он исчезает (фиг. 8-25). Изэнтальпа $l_1l''\lambda$, на которой средний участок исчезает, касается линии насыщения (в точке l'').

Так же как точка h'' в случае обратимой адиабаты (фиг. 8-12, *б*), точка касания l'' изэнтальпы находится на ветви пара вблизи критической точки. На небольшом самом верхнем участке ветвь пара становится все более пологой при приближении к критической точке. Так как изэнтальпа положе обратимой адиабаты, то точка l'' ближе к критической точке, чем точка h'' касания обратимой адиабаты.

Изэнтальпы, расположенные выше $l_1l''\lambda$, вовсе не встречаются с линией насыщения. Изэнтальпа, проходящая через критическую точку, расположена ниже $l_1l''\lambda$. Среди всех изэнтальп, имеющих общие точки с линией насыщения, $l_1l''\lambda$ — наивысшая; отсюда следует (§ 8-8), что на $l_1l''\lambda$ теплосодержание больше, чем на всех других изэнтальпах, встречающихся с линией насыщения.

Таким образом (фиг. 8-25), на ветви жидкости при увеличении давления от нуля до критического $p_к$ теплосодержание тоже увеличивается; на ветви же пара теплосодержание увеличивается при увеличении давления от 0 до $p_{l''}$ и уменьшается при дальнейшем повышении давления от $p_{l''}$ до $p_к$

3°. Вспомнив ход обратимых адиабат (§ 8-7, 4°) и то, что сказано об изэнтальпах в п. 2° настоящего параграфа, можем утверждать следующее:

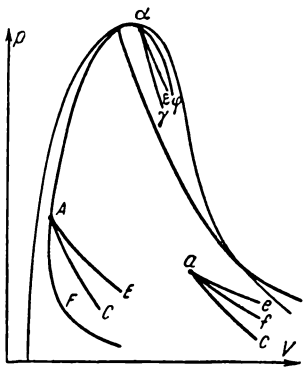
[8-О]. Обратимо-адиабатическим расширением всегда можно газ превратить частично в насыщенную жидкость.

При этом чем больше начальный объем и выше начальное давление, тем больше объем и ниже давление, при которых начинается сжижение.

Изэнтальпическое расширение газа приводит к частичной конденсации только тогда, если точка, изображающая начальное состояние газа, расположена левее изэнтальпы $l_1 l'' \lambda$ (8-25). Если начальное состояние газа не отвечает этому условию, то конденсация посредством изэнтальпического расширения вовсе невозможна.

Рассмотрим теперь обратимо-адиабатические и изэнтальпические процессы в смеси жидкость — пар.

Так как обратимая адиабата всегда круче изэнтальпы, то возможны следующие взаимные расположения адиабаты, изэнтальпы и линии постоянного состава:



Фиг. 8-26.

а) обратимая адиабата AC между линией постоянного состава AF и изэнтальпой AE (фиг. 8-26);

б) линия постоянного состава af между обратимой адиабатой ac и изэнтальпой ae;

в) изэнтальпа $\alpha\varepsilon$ между обратимой адиабатой $\alpha\gamma$ и линией постоянного состава $\alpha\varphi$.

Случай „а" имеет место при любом расположении начальной точки между давлениями $p_{h''}$ и $p_{b''}$ ($p_{h''}$ и $p_{b''}$ — давления в точках h'' и b'', в которых обратимые адиабаты касаются ветви пара — см. фиг. 8-12, *б* и [8-Е]).

Случай „б" имеет, например, место в группе II при давлениях $p_{b'''}$, когда степень сухости близка к единице.

Случай „в" наблюдается вблизи критической точки, когда степень сухости близка к единице.

В случае „а" обратимо-адиабатическое расширение и изэнтальпическое расширение вызывают увеличение количества пара, но одному и тому же падению давления в конце изэнтальпы соответствует большее количество пара, чем в конце обратимой адиабаты.

В случае „б" обратимо-адиабатическое расширение приводит к уменьшению количества пара, а изэнтальпическое расширение сопровождается увеличением количества пара.

Наконец, в случае „в" оба расширения приводят к частичному переходу насыщенного пара в жидкость, но при одном и том же падении давления в конце адиабатического

расширения система будет содержать больше насыщенной жидкости, чем в конце изэнтальпического расширения.

Все эти результаты находятся в полном согласии с [8-М].

ЗАДАЧИ

8-1. Исходя из форм линии насыщения и изотермы, показать, пользуясь зависимостью

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega : \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega : \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1,$$

что в изобарном элементарном процессе, переводящем насыщенную жидкость в ненасыщенную, уменьшение объема сопровождается понижением температуры; в таком же процессе, переводящем насыщенный пар и ненасыщенный (газ), увеличение объема вызывает повышение температуры.

Решение. Положим $z = p$; $x = v$; $y = t$ и пусть индекс ω означает „на линии насыщения". Тогда имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\omega : \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t + \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_\omega : \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = 1.$$

На ветви жидкости

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\omega = \frac{dp}{dv'} > 0; \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_\omega = \frac{dt}{dv'} > 0,$$

а $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t < 0$ во всех устойчивых состояниях равновесия.

Следовательно, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\omega : \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t < 0$, и поэтому $\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_\omega : \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p > 1$, т. е. $\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p > 0$; значит, при $d_p v < 0$ $d_p t < 0$.

Аналогичным образом нужно поступать при разборе изобарного перехода насыщенного пара в газ.

8-2. Показать, пользуясь зависимостью

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega : \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega : \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

и результатами предыдущей задачи, что при переходе из области жидкости в область жидкость — пар и из этой последней в область газа производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ уменьшается скачком.

Указание. Положить $z = v$, $x = t$, $y = p$; пусть индекс ω означает „на линии насыщения"; полученную таким образом зависимость применить к ветвям жидкости и пара.

8-3. Пользуясь формулой

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1,$$

вывести зависимость

$$C_{m''} = -L\left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_s,$$

где $C_{m''}$ — теплоемкость системы жидкость — пар на линии постоянного состава, индекс s означает „на обратимой адиабате". Показать, исходя из этой зависимости, что в различных состояниях системы $C_{m''}$ может быть и положительной и отрицательной.

8-4. Вывести соотношение

$$\gamma - C_{m''} = L\left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_v,$$

применив формулу

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega$$

к системе жидкость — пар (γ — теплоемкость системы жидкость — пар при постоянном объеме).

8-5. Пользуясь результатами задач 8-3 и 8-4 или непосредственно формулой типа

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega$$

вывести зависимость

$$\gamma = L\left[\left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_v - \left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_s\right]$$

и отсюда показать, что

$$\left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_v > \left(\frac{\partial m''}{\partial t}\right)_s$$

Вывести это неравенство, исходя из взаимного расположения обратимой адиабаты и изохоры в координатной системе $p - V$ и рассмотрев все возможные случаи взаимного расположения этих линий и линии постоянного состава.

8-6. Известно, что при температуре $t = 160°$ С для изотермического увеличения степени сухости от 0,3 до 0,5 нужно подвести к системе вода — пар 800 *кал* тепла.

Определить, пользуясь таблицами, массу системы, удельную скрытую теплоту парообразования L и скрытую теплоту λ изменения объема при этой температуре.

8-7. В системе жидкость — пар происходят изэнтальпические процессы ab и a_1b_1, причем давлению p соответствуют массы пара: m'' — в процессе ab и m_1'' — в процессе a_1b_1.

Показать, что при одинаковом давлении разность производных $\left(\frac{\partial m_1''}{\partial p}\right)_{h_1} - \left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_h$ пропорциональна разности $\Delta m'' = m_1'' - m''$, а коэффициент пропорциональности — функция температуры.

8-8. Показать, что, пользуясь табличными данными, можно определить степень сухости в точке, в которой при температуре t элементарный изэнтальпический процесс не изменяет состава системы жидкость — пар.

Указание. Можно воспользоваться тем, что

$$H = mh' + m''(h'' - h').$$

8-9. Доказать, что в группе II (§ 8-7) систем жидкость — пар:

1) всякая линия постоянного состава, касающаяся в одной из своих точек a обратимой адиабаты, должна в другой точке b касаться изэнтальпы;

2) точка b выше точки a;

3) на изобаре, проходящей через b, точка b расположена правее той, в которой теплоемкость $C_{m''} = 0$.

Указание. Можно воспользоваться выражением

$$dH = C_{m''}dt + Ldm'' + Vdp.$$

8-10. L — удельная скрытая теплота парообразования.

Определить производную $\frac{dL}{dt}$ при температурах, настолько далеких от критической, что можно рассматривать небольшой участок ветви жидкости как изохору, а насыщенный пар и газ вблизи ветви пара — как идеальный газ.

Решение. Из (8-18) имеем:

$$c'' - c' = \frac{d(h'' - h')}{dt} - (v'' - v')\frac{dp}{dt}.$$

При температурах, далеких от критической, можно пренебречь v' по сравнению с v''; с другой стороны, по (8-16)

$$h'' - h' = L.$$

Таким образом,

$$c'' - c' = \frac{dL}{dt} - v''\frac{dp}{dt}.$$

Согласно (8-27)

$$c' = c_{v'} + l'\frac{dv'}{dt};\ c'' = c_{v''} + l''\frac{dv''}{dt}$$

Но по условию задачи:

насыщенный пар или газ в непосредственной близости от ветви пара можно принять за идеальный газ, т. е. положить $l'' = p$; ветвь жидкости совпадает с изохорой, т. е. $c' = c_{v'}$.

Заменив c'' и c' полученными только что выражениями, приходим к зависимости

$$c_{v''} + p\frac{dv''}{dt} - c_{v'} = \frac{dL}{dt} - v''\frac{dp}{dt},$$

или

$$\frac{dL}{dt} = c_{v''} - c_{v'} + \frac{d(pv'')}{dt}$$

Снова рассматривая пар как идеальный газ и предполагая $n = 1$, получаем:

$$pv'' = RT \text{ и } \frac{d(pv'')}{dt} = R;$$

$$\frac{dL}{dt} = c_{p,\text{ид. газ}} - c_{v'}.$$

8-11. а) Исходя из выражения $DQ = C_{m''}dt + Ldm''$, определить производную $\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_s$ при обратимо-адиабатическом изменении объема в произвольной точке области насыщения.

б) Пусть A' и A'' — точки пересечения какой-либо изобары ($p = \text{const}$) с ветвями жидкости и пара, а $\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_{s'}$ и $\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_{s''}$ значения производной $\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_s$ в точках *1* и *2*.

Показать, что

$$\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_{s''} : \left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_{s'} = c'' : c'.$$

8-12. Применив к системе жидкость — пар формулу

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \omega}\right)_x : \left(\frac{\partial z}{\partial \omega}\right)_y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega : \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z,$$

в которой физический смысл величин dz, $d\omega$, dy, dx произволен, показать, что

$$\left(\frac{DQ}{dm''}\right)_V = \frac{L\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{m''}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s};$$

здесь m'' — масса пара; индекс s означает „в обратимо-адиабатическом процессе", а L — удельная скрытая теплота парообразования.

Выяснить по диаграмме $p - V$ для системы жидкость — пар:

а) является ли знак $\left(\frac{DQ}{dm''}\right)_V$ неизменным или нет;

б) существуют ли состояния, в которых

$$\left(\frac{DQ}{dm''}\right)_V = 0; \quad \left(\frac{DQ}{dm''}\right)_V = L?$$

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ТЕОРИЯ ИЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ

9-1. ТЕОРИЯ ИЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1°. При расширении в пустоту температура идеального газа не меняется (см. § 6-7, 3°), и отсюда вытекает независимость внутренней энергии идеального газа от его объема {см. [6-О]}.

В других системах расширение в пустоту вызывает изменения температуры. В настоящем параграфе рассмотрена связь между изменениями температуры в этом процессе и зависимостью внутренней энергии от объема.

Пусть V_1, t_1 — объем и температура системы до процесса расширения; V_2, t_2 — те же величины после этого процесса; очевидно, $V_2 > V_1$. Чаще всего оказывается, что $t_2 < t_1$, но в каждом случае можно так подобрать V_1 и t_1, т. е. можно начать процесс расширения в таком состоянии, чтобы температура поднялась; тогда $t_2 > t_1$.

Отношение $\frac{t_2 - t_1}{V_2 - V_1}$ показывает приращение температуры, которое имело бы место в процессе расширения в пустоту при увеличении объема на единицу, и называется средним

температурным эффектом этого процесса. В зависимости от знака этого отношения температурный эффект называется положительным или отрицательным.

Предел этого отношения, т. е.

$$\lim_{V_2 \to V_1} \left(\frac{t_2 - t_1}{V_2 - V_1} \right) = \frac{\partial t}{\partial V},$$

называется истинным температурным эффектом расширения в пустоту.

Так как это расширение — изодинамический процесс, то можно поставить несколько более общую задачу отыскания истинного температурного эффекта любого изодинамического процесса.

Изодинамический процесс может состоять в расширении или сжатии, может быть адиабатическим или неадиабатическим, обратимым или необратимым, между тем как расширение в пустоту является именно изодинамическим, необратимым, адиабатическим процессом, происходящим без совершения внешней работы.

2°. Представим систему, зависящую от трех параметров: температуры, объема и массы (t, V, m), причем $m = \text{const}$.

Тогда (см. § 6-7, 1°)

$$U = f(m = \text{const},\ t,\ V);$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v dt + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_t dV$$

Но, (6-36) и (7-46),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = C_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_t = l - p.$$

Поэтому в случае обратимого изодинамического процесса ($dU = 0$) имеем:

$$C_v d_u t + (l - p) d_u V = 0, \tag{9-1}$$

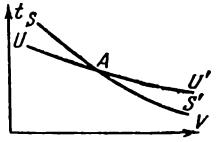
или

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V} \right)_u = - \frac{l - p}{C_v}. \tag{9-2}$$

Всегда $C_v > 0$, поэтому знак температурного эффекта $\left(\frac{\partial t}{\partial V} \right)_u$ изодинамического процесса противоположен знаку разности $l - p$. Если эта разность положительна, то производная $\left(\frac{\partial t}{\partial V} \right)_u$ отрицательна, и наоборот.

3°. Определение знака разности $l - p$ весьма облегчается при том выражении для скрытой теплоты l, которое может быть получено на основании второго начала термодинамики.

Поэтому общие заключения, к которым приводит соотношение (9-2), будут рассмотрены в (§ 13-7) после изложения второго начала.



Фиг. 9-1.

Здесь же мы ограничимся примерами, в которых знак разности $l-p$ можно установить, не имея окончательного выражения скрытой теплоты l, или l исключается вовсе.

Сравним обратимый адиабатический процесс с изодинамическим процессом, в частности с процессом расширения в пустоту, являющимся то же адиабатическим, но необратимым процессом.

Докажем следующую теорему:

[9-А]. Если в системе, характеризуемой тремя параметрами, изодинамический и обратимый адиабатический процессы начинаются из одного и того же состояния и вызывают одинаковое изменение объема, то в конце изодинамического расширения температура будет выше, чем в конце обратимо-адиабатического расширения, при сжатии же — наоборот.

Так как в обратимых процессах

$$DQ = C_v\,dt + l\,dV,$$

то в обратимом адиабатическом процессе (индекс s)

$$C_v\,d_s t + l\,d_s V = 0. \tag{9-3}$$

В изодинамическом же процессе (см. § 6-7, 1°)

$$C_v\,d_u t + (l-p)\,d_u V = 0. \tag{9-1}$$

Допустим, что изодинамический и обратимый адиабатический процессы начинаются из одного и того же состояния A и вызывают одинаковое изменение объема dV (фиг. 9-1). Если приращения объема системы в обоих процессах одинаковы, т. е. $d_s V = d_u V = dV$, то, вычтя (9-3) из (9-1), получим:

$$C_v(d_u t - d_s t) = p\,d_u V,$$

или

$$d_u t - d_s t = \frac{p\,d_u V}{C_v}. \tag{9-4}$$

Так как p и C_v положительны, то знак разности $d_u t - d_s t$ совпадает со знаком $d_u V$

Пусть V_a и t_a — объем и температура в начальном состоянии A; V — общий объем в конце изодинамического и обрати-

мого адиабатического процессов, а t_u и t_s — конечные температуры, соответствующие этим процессам.

Тогда, проинтегрировав (9-4) от V_A до V, получим:

$$(t_u - t_A) - (t_s - t_A) = \int_{V_A}^{V} \frac{p d_u V}{C_v},$$

или

$$t_u - t_s = \int_{V_A}^{V} \frac{p d_u V}{C_v}. \qquad (9\text{-}5)$$

Обратим внимание на индекс u, показывающий, что, интегрируя, нужно иметь в виду ту зависимость между p и V, которая имеет место в изодинамическом процессе.

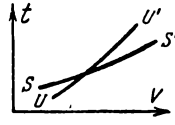
При расширении

$$dV > 0; \quad \int_{V_A}^{V} \frac{p d_u V}{C_v} > 0;$$

при сжатии

$$dV < 0; \quad \int_{V_A}^{V} \frac{p d_u V}{C_v} < 0.$$

При выводе мы предполагаем, что изодинамический процесс обратим. Так как в случае системы, зависящей от трех параметров при постоянной массе системы, ее состояние (а, следовательно, и температура) полностью определяется значениями внутренней энергии U и объема V в конце процессов, то сделанный нами вывод будет справедлив и для необратимых изодинамических процессов.



Фиг. 9-2.

Таким образом, теорема [9-А] доказана.

На фиг. 9-1 представлен тот, чаще встречающийся случай, когда в системе с тремя параметрами обратимо-адиабатическое расширение сопровождается падением температуры; SS'—обратимая адиабата; UU' — изодинама.

На фиг. 9-2 изображен случай, когда обратимо-адиабатическое расширение вызывает повышение температуры.

9-2. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ

Другой необратимый адиабатический процесс, имеющий очень важное значение в технике, называется в физике процессом Джоуля-Томсона, а в технике — дросселированием.

1°. Известно, что в направлении течения по закрытому каналу давление p текущей системы (жидкости, системы жидкость — пар, газа) падает. Так, если система течет слева направо (фиг. 9-3) и сечениям

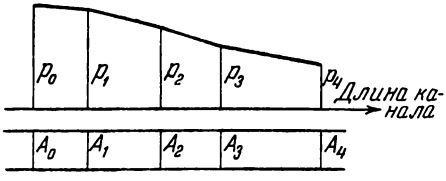
$$A_0,\ A_1,\ A_2,\ A_3, \ldots$$

соответствуют давления $p_0, p_1, p_2, p_3, \ldots$, то $p_0 > p_1 > p_2 > p_3 \ldots$ (в технической литературе вместо «падение давления» принят термин «перепад давлений»).

Быстрота падения зависит от природы текущей системы и ряда других обстоятельств.

Прежде всего, чем глаже внутренняя поверхность канала, тем медленнее падает давление.

Чем больше средняя скорость течения, тем быстрее падает давление. С уменьшением площади поперечного сечения трубы возрастает быстрота падения давления.



Фиг. 9-3.

Всякое течение, в котором при постоянной средней скорости происходит падение давления, необратимо.

Далее, в гл. 11, мы увидим, что если в различных сечениях трубы скорости неодинаковы, то вместе с изменением скорости неизбежно будет изменяться и давление, а именно в сечении, где скорость больше, давление будет меньше, и наоборот. Изменения давления, вызванные только изменениями скорости течения, ничего общего не имеют с падением давления при постоянной средней скорости течения и считаются обратимыми.

2°. Очевидно, при очень малых скоростях течения в канале с постоянной площадью поперечного сечения и гладкими стенками падение давления может стать пренебрежимо малым. Но если в трубе имеется значительное сужение (фиг. 9-4), то на этом участке падение давления станет значительным.

Роль такого сужения может выполнять всякая вставленная в трубу пористая диафрагма. Этого же можно достигнуть, заложив некоторый участок трубы опилками, ватой и т. п.

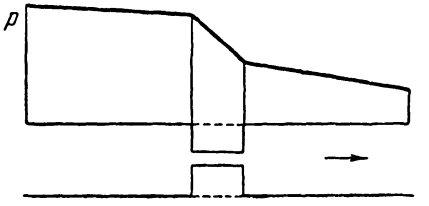
Пренебрегая падением давления в широких частях трубы и длиной ее суженного участка, мы получим график давления, данный на фиг. 9-5.

Такое внезапное падение давления текущей системы называется дросселированием. Из сказанного в конце п. 1° следует, что дросселирование — процесс необратимый.

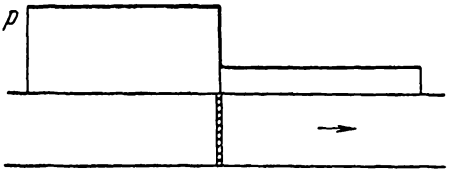
3°. При всяком течении положение частей системы в пространстве постепенно меняется.

Течение называется стационарным, если в одном и том же месте, последовательно занимаемом различными частями системы, температура, давление и все удельные величины системы остаются неизменными.

Пусть, например, p_A, t_A, v_A, u_A, ..., p_B, t_B, v_B, u_B, будут соответственно: давление, температура, удельный объем, удельная внутренняя энергия в точках A и B пространства. При стационарности течения p_A может не равняться p_B, t_A может быть не равна t_B и т. д., но ни одна из этих величин не должна быть функцией времени.



Фиг. 9-4.



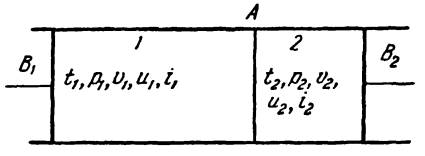
Фиг. 9-5.

Когда скорость течения мала, всегда можно представить температуру одинаковой во всех точках системы (для этого достаточно предположить, что труба с текущей системой помещена в термостат). Мы можем также осуществить адиабатическое течение, т. е. такое, при котором система не обменивается теплотой с окружающей средой: для этого достаточно сделать трубу из адиабатного материала.

Ниже дана теория дросселирования в предположении, что течение стационарное адиабатное, а его средняя скорость до и после падения давления пренебрежимо мала.

9-3. ТЕОРИЯ ДРОССЕЛИРОВАНИЯ

1°. Пусть течение происходит слева направо и A — тот очень малый по длине участок трубы, в котором имеет место падение давления. Часть системы, расположенную слева от A, обозначим индексом *1*, часть же, расположенную справа от A, — индексом *2* (фиг. 9-6).



Фиг. 9-6.

Разобьем мысленно часть *1* на очень тонкие слои.

При пренебрежимо малой скорости течения в этой части нет никаких оснований для того, чтобы давление и температура в одном слое отличались от таковых же в другом. То же относится к части *2*. Обо-

значим через p_1, t_1, p_2 и t_2 давления и температуры в частях *1* и *2*.

Так как каждая удельная величина может быть рассматриваема как функция давления и температуры, то значения этой удельной величины тоже будут одинаковы во всех слоях одной и той же части.

Итак, имея в виду стационарность сечения, можем написать:

$$\left.\begin{aligned} &p_1=\text{const};\ t_1=\text{const};\ v_1=\text{const};\ u_1=\text{const};\ h_1=\text{const};\\ &p_2=\text{const};\ t_2=\text{const};\ v_2=\text{const};\ u_2=\text{const};\ h_2=\text{const}, \end{aligned}\right\} \quad (9\text{-}6)$$

где v, u, h — удельные объем, внутренняя энергия, теплосодержание, а под их постоянством нужно понимать неизменность во времени.

При течении масса m_1 первой части будет уменьшаться, масса m_2 второй части — возрастать, и так как система материально изолирована, то

$$m=m_1+m_2=\text{const};\ dm_1=-dm_2. \quad (9\text{-}7)$$

Объем, внутренняя энергия и теплосодержание части *1* выразятся так:

$$V_1=m_1v_1;\ U_1=m_1u_1;\ H_1=m_1h_1. \quad (9\text{-}8)$$

Аналогичные выражения получим для части *2*; для внутренней энергии и теплосодержания всей системы получим:

$$\left.\begin{aligned} U&=m_1u_1+m_2u_2;\\ H=m_1h_1+m_2h_2&=m_1(u_1+p_1v_1)+m_2(u_2+p_2v_2)=\\ &=U_1+p_1V_1+U_2+p_2V_2. \end{aligned}\right\} \quad (9\text{-}9)$$

При течении вместе с массой каждой части будут изменяться ее объем, внутренняя энергия и теплосодержание. При этом, так как все удельные величины постоянны, имеем:

$$\left.\begin{aligned} dV_1=v_1dm_1;\ dU_1&=u_1dm_1;\ dH_1=h_1dm_1;\\ dU=u_1dm_1+u_2dm_2&=dU_1+dU_2;\\ dH=h_1dm_1+h_2dm_2&=d(U_1+p_1V_1)+d(U_2+p_2V_2). \end{aligned}\right\} \quad (9\text{-}10)$$

2°. Очевидно, при наличии „пробки“ (опилок, пористой диафрагмы, внезапного сужения диаметра трубы), вызывающей падение давления, перетекание через нее не может происходить само собой; необходимо каким-нибудь образом поддерживать стационарность течения. Проще всего представить себе для этого поршни B_1, B_2, изолирующие такую систему от окружающей среды и являющиеся непроводниками тепла (фиг. 9-6).

Вследствие внешнего давления f_1 на поршень B_1 последний движется с некоторой малой скоростью направо. Это вызывает постепенное перетекание системы из левой части в правую. Увеличение массы правой части при постоянном удельном объеме v_2 вызовет увеличение ее объема, и поршень B_2 должен двигаться направо, преодолевая внешнее давление f_2.

Таким образом, оба внешних давления (f_1 и f_2) совершают работу. Перетеканию бесконечно малой массы dm соответствует элементарная внешняя работа

$$DW_e = -f_1 dV_1 - f_2 dV_2.$$

Предположим, что между поршнями и трубой трения нет. Тогда скорости поршней могут оказаться неизменными только при условии, что давления по обе стороны каждого поршня равны, т. е.

$$f_1 = p_1;\ f_2 = p_2.$$

Поэтому

$$DW_e = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$$

или, так как по условию стационарности p_1 и p_2 постоянны и $dp_1 = dp_2 = 0$, то

$$DW_e = -d(p_1 V_1) - d(p_2 V_2). \tag{9-11}$$

3°. Применим к рассматриваемому адиабатическому необратимому перетеканию из левой части трубы в правую первое начало:

$$dU = DW_e, \text{ так как } DQ = 0.$$

Воспользуемся (9-10) и (9-11); тогда

$$dU = dU_1 + dU_2 = -d(p_1 V_1) - d(p_2 V_2),$$

или

$$d(U_1 + p_1 V_1) + d(U_2 + p_2 V_2) = 0,$$

а по (9-10)

$$dH = dH_1 + dH_2 = 0,$$

или

$$H = H_1 + H_2 = \text{const}. \tag{9-12}$$

Этому равенству можно придать другой вид. В самом деле, вследствие (9-7)

$$dH = (h_2 - h_1)\, dm_2 = 0,$$

но при перетекании

$$dm_2 \neq 0$$

и, следовательно,

$$h_2 = h_1. \tag{9-13}$$

(9-12) и (9-13) выражают характерное свойство изучаемого процесса.

[9-Б]. При адиабатическом стационарном дросселировании теплосодержание текущей системы постоянно, а следовательно, удельное теплосодержание перед дросселированием равно удельному теплосодержанию после него.

4°. Сопоставим особенности процесса расширения в пустоту и дросселирования.

Процесс расширения в пустоту состоит в необратимом адиабатическом (без внешней работы) изодинамическом увеличении объема системы:

$$dV > 0;\ U = \text{const};\ DQ = 0;\ DW_e = 0.$$

Дросселирование — это необратимое адиабатическое уменьшение давления при постоянном теплосодержании:

$$dp < 0;\ H = \text{const};\ DQ = 0.$$

Обычно при дросселировании внешняя работа отлична от нуля.

Действительно, по (9-11), (9-10) и (9-7)

$$DW_e = (p_1 v_1 - p_2 v_2)\, dm_2.$$

Так как $dm_2 \neq 0$, то DW_e может обратиться в нуль только, если

$$p_1 v_1 = p_2 v_2;$$

этот случай имеет место, если газ строго подчиняется закону Бойля-Мариотта.

9-4. ИЗМЕНЕНИЯ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ДРОССЕЛИРОВАНИЕМ

1°. Так как изменение только одного признака системы невозможно, то вызываемое дросселированием уменьшение давления должно сопровождаться изменением некоторых других признаков системы: удельного объема, температуры, степени сухости и т. д.

В системах, зависящих от трех параметров, легко установить эти изменения. Пусть за параметры такой системы приняты масса $m = \text{const}$, давление и некоторый признак x, не зависящий от p. При таком выборе параметров произвольные изменения dp и dx вызовут элементарное приращение теплосодержания (см. § 6-7, 1°):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_p dx + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x dp.$$

Представим себе изэнтальпный процесс, в котором происходит падение давления. Так как при этом $H = \text{const}$, то предыдущее равенство запишется так:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_p d_H x + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x d_H p = 0. \tag{9-14}$$

Таким образом, очевидно, что в таком процессе элементарные приращения $d_H p$ и $d_H x$ перестают быть независимыми и должны удовлетворять условию (9-14). В этом уравнении частные производные $\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x$ не могут одновременно обратиться в нуль, так как это означало бы, что теплосодержание не зависит ни от p, ни от x, т. е. не зависит от состояния системы. Так как всегда $d_H p < 0$, то из (9-14) заключаем: если $d_H x = 0$, то и $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x = 0$, и, наоборот, если $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x = 0$, то и $d_H x = 0$ [так как $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_p$ не могут одновременно обратиться в нуль].

Следовательно, равенства

$$d_H x = 0; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x = 0 \tag{9-15}$$

имеют место одновременно или вовсе не имеют места. Согласно § 6, 7, 1° всякое состояние может быть достигнуто обратимым путем.

Таким образом

[9-В]. Дросселирование не вызывает изменения параметра x только в тех состояниях, в которых частная производная $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_x$ равна нулю.

2°. Примем, например, за параметр x температуру t.

Тогда или справедливы оба равенства

$$d_H t = 0; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = 0,$$

или ни одно из них не имеет места.

Так как теплосодержание идеального газа

$$H = U + pV = U + nRT$$

и U — функция n и t, то H — тоже функция n и t (и вовсе не зависит от p). Следовательно,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = 0$$

и, значит, $d_H t = 0$ (по [9-В]), т. е.

[9-Г]. Дросселирование идеального газа не вызывает изменения его температуры.

9-5. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ДРОССЕЛИРОВАНИЯ

1°. Вообще $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t \neq 0$; следовательно, при дросселировании температура t изменяется. При этом выводе мы пользовались только условием $dH = 0$, справедливым при любом процессе, в котором теплосодержание постоянно. В последующем мы рассмотрим более подробно температурный эффект произвольного изэнтальпного процесса и будем помнить, что полученные результаты применимы и к дросселированию, так как последнее является одним из видов процесса $H = \text{const}$.

2°. Пусть давление и температура системы до процесса $H = \text{const}$ будут t_1 и p_1, а после этого процесса — t_2 и p_2. Тогда

$$\Delta_H t = t_2 - t_1 \text{ и } \Delta_H p = p_2 - p_1$$

будут приращения температуры и давления, вызванные процессом $H = \text{const}$.

Отношение

$$\frac{\Delta_H t}{\Delta_H p} = \frac{t_2 - t_1}{p_2 - p_1} \tag{9-16}$$

показывает, насколько изменилась бы температура, если бы в изэнтальпном процессе давление изменилось на единицу Когда $\Delta_H t$ и $\Delta_H p$ конечны, это отношение называется средним температурным эффектом изэнтальпного процесса.

В пределе, когда $\Delta_H t$ и $\Delta_H p$ бесконечно малы, (9-16) принимает вид:

$$\lim_{\Delta_H p \to 0} \frac{\Delta_H t}{\Delta_H p} = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H \tag{9-17}$$

и называется истинным температурным эффектом изэнтальпного процесса.

Если за параметры системы приняты m, p, t (причем $m = \text{const}$), то

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t dp \tag{9-18}$$

и по § 6-10 и 7-9

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p = C_p; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = b + V,$$

где C_p — теплоемкость обратимого изобарного процесса;

b — скрытая теплота обратимого изотермического изменения давления.

Поэтому в изэнтальпном обратимом процессе

$$C_p d_H t + (b + V) d_H p = 0, \tag{9-19}$$

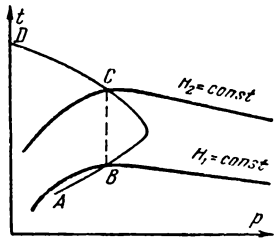
или

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = -\frac{b+V}{C_p} \tag{9-20}$$

Выражение температурного эффекта изэнтальпного процесса аналогично выражению температурного эффекта изодинамического процесса.

Эксперименты показывают, что при не очень высоких температурах изэнтальпа каждого реального газа в координатной системе $t - p$ имеет максимум (фиг. 9-7).

Геометрическое место $ABCD$ этих максимумов напоминает параболу (т. е. при одном и том же давлении наступает максимум на двух изэнтальпах). В каждой точке изэнтальпы левее максимума $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H > 0$, т. е. температурный эффект изэнтальпного процесса положителен; в частности, дросселирование ($d_H p < 0$) вызывает понижение температуры. В точках правее максимума $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H < 0$, в точке же максимума $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = 0$ и изэнтальпный процесс не вызывает изменения температуры. Таким образом, при переходе (по изэнтальпе) через максимум знак температурного эффекта изэнтальпного процесса изменяется; вследствие этого точка максимума называется точкой инверсии, а геометрическое место максимумов — линией инверсии.



Фиг. 9-7.

Итак, в каждой точке внутри линии инверсии температурный эффект изэнтальпного процесса положителен, дросселирование сопровождается понижением температуры. В точке, расположенной вне линии инверсии, температурный эффект изэнтальпного процесса отрицателен, и при дросселировании температура будет повышаться.

Из сказанного ясно, что дросселирование газа, начатое в точке, лежащей не внутри, а вне линии инверсии, повышает его температуру; для каждого газа имеется такая предельная температура, выше которой, каково бы ни было давление, нельзя начинать дросселирование, если целью последнего является понижение температуры.

Ниже приведены экспериментальные данные об азоте, подтверждающие только что сказанное.

3°. Выражение b через другие признаки может быть получено на основании второго начала. Однако некоторые вопросы

Температурный эффект дросселирования, *град/ат* для азота

Температура, °С	Давление, *ат*		
	1	100	200
200	0,0540	0,0260	0,0075
0	0,257	0,166	0,090
140	1,225	0,0214	—0,0255

Давление, *ат*	Температура инверсии, °С	
	Высшая	Нижняя
1	348	Нет
20	330	—167
60	296,6	—162,4
100	277,2	—156,5
220	212,5	—117,2
300	158,7	— 68,7
367		40

могут быть решены непосредственным применением (9-20). Так, например, можно доказать следующую теорему:

[9-Д]. Если обратимо-адиабатный и изэнтальпный процессы имеют общее начало и вызывают одинаковое приращение давления, то при повышении давления в конце изэнтальпного процесса температура будет ниже, чем в конце обратимо-адиабатного; при понижении давления, наоборот, температура в конце изэнтальпного процесса будет выше, чем в конце обратимо-адиабатного.

Действительно, из выражения для DQ:

$$DQ = C_p dt + b dp$$

ледует, что в системах с тремя параметрами при обратимо-адиабатном процессе (индекс s)

$$C_p d_s t + b d_s p = 0. \qquad (9\text{-}21)$$

Представим себе, что из одного и того же состояния A начинаются обратимый изэнтальпный и обратимо-адиабатный процессы, приводящие к одинаковым изменениям давлений т. е.

$$d_s p = d_H p.$$

Вычтя (9-21) из (9-19), находим:

$$C_p(d_Ht - d_st) = -Vd_Hp,$$

или

$$d_Ht - d_st = -\frac{Vd_Hp}{C_p} \tag{9-22}$$

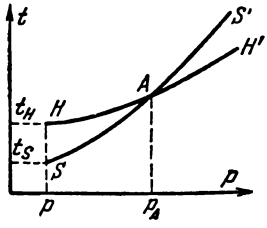
Так как V и C_p всегда положительны, то знак разности $d_Ht - d_st$ противоположен знаку приращения d_Hp давления.

При падении давления (например, при дросселировании)

$$d_Hp < 0;\ d_Ht - d_st > 0;$$

если же

$$d_Hp > 0,\ \text{то}\ d_Ht - d_st < 0.$$



Фиг. 9-8.

Проинтегрируем (9-22). Пусть в начальном состоянии A (фиг. 9-8) давление и температура будут p_A и t_A; после изэнтальпного и адиабатного процессов, вызывающих одинаковое изменение давления, давление будет p, а температуры соответственно t_s в конце обратимо-адиабатного и t_H—в конце изэнтальпного процессов. Тогда (9-22)

$$\int_{t_A}^{t_H} d_Ht - \int_{t_A}^{t_s} d_st = -\int_{p_A}^{p} \frac{Vd_Hp}{C_p}$$

или, так как

$$\int_{t_A}^{t_H} d_Ht - \int_{t_A}^{t_s} d_st = (t_H - t_A) - (t_s - t_A) = t_H - t_s,$$

то

$$t_H - t_s = -\int_{p_A}^{p} \frac{Vd_Hp}{C_p}, \tag{9-23}$$

причем, интегрируя, нужно предполагать между p и V зависимость, имеющую место в изэнтальпном процессе.

При понижении давления от p_A до p $d_Hp < 0$ и, так как V и C_p положительны, то

$$\int_{p_A}^{p} \frac{V}{C_p} d_Hp < 0$$

и поэтому

$$t_H - t_s > 0;\ t_H > t_s.$$

Таким же образом при повышении давления мы получили бы $t_H < t_s$.

На фиг. 9-8 линия HAH' — обратимая изэнтальпа, а SAS' — обратимая адиабата.

Таким образом, теорема [9-Д] доказана нами для случая обратимого изэнтальпного процесса. Так как, однако, H и p — признаки системы, зависящей от трех параметров, то при изэнтальпном процессе конечная температура полностью определяется давлением p и не зависит от того, обратим или необратим процесс.

Это подтверждает полностью теорему [9-Д].

Все эти рассуждения применимы тогда, когда система находится в состоянии однородной ненасыщенной жидкости или однородного ненасыщенного пара, в системе же жидкость — пар $C_p = \infty$ (так как в области насыщения изобара совпадает с изотермой) и (9-22) и (9-23) дают:

$$d_H t = d_s t;\ t_H = t_s.$$

Этот результат мы должны были ожидать, так как в системе жидкость—пар давление — однозначная функция температуры и в конце обратимо-адиабатного и изэнтальпного процессов общему давлению должна соответствовать и общая температура $t\,(=t_H = t_s)$ независимо от процесса, вследствие которого давление и температура изменяются.

Согласно § 8-6 в областях однородной ненасыщенной жидкости и однородного ненасыщенного пара, прилегающих к области жидкость — пар,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p > 0.$$

Это означает, что в этих областях при одном и том же давлении большей температуре соответствуют и больший объем. Поэтому фиг. 9-7 позволяет утверждать, что на диаграмме $p - V$ обратимая адиабата, спускающаяся слева направо, круче изэнтальпы, что вполне соответствует действительности и было выведено иным образом в § 8-8.

Эти рассуждения опять-таки неприменимы к области жидкость — пар, так как в этой области определенному значению давления соответствует одно, вполне определенное значение температуры. Но в этой области объем зависит не только от p или t, а и от степени сухости.

4°. Имея в виду это обстоятельство, можно вывести зависимости, аналогичные (9-19) и (9-22), и, пользуясь ими, пока-

зать, что в области жидкость—пар обратимая адиабата тоже круче изэнтальпы.

Сравним изменение количества пара в обратимо-адиабатном и изэнтальпном процессах.

Для этого воспользуемся выражениями для DQ и dH:

$$DQ = C_{m''}\,dt + L\,dm''; \tag{9-24}$$

$$dH = dQ + V\,dp = C_{m''}\,dt + L\,dm'' + V\,dp, \tag{9-25}$$

где m'' — масса насыщенного пара в системе жидкость—пар;

$C_{m''} = m'c' + m''c''$;

$V = m'v' + m''v''$.

В случае обратимо-адиабатного процесса (9-24) дает:

$$C_{m''}\,d_s t + L d_s m'' = 0; \tag{9-26}$$

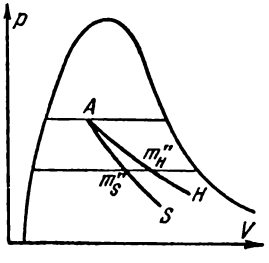
при любом изэнтальпном процессе имеем из (9-25):

$$C_{m''} d_H t + L d_H m'' + V d_H p = 0. \tag{9-27}$$

Но так как в системе жидкость — пар $p = \varphi(t)$ и определенному приращению давления $dp = d_s p$ соответствует вполне определенное приращение температуры $dt = d_H t = d_s t$, то, вычтя (9-26) из (9-27), находим:

$$L(d_H m'' - d_s m'') = -V dp. \tag{9-28}$$

Разделим (9-28) на L и проинтегрируем. Предполагая, что как изэнтальпный, так и обратимо-адиабатный процессы начаты из одного общего состояния A (фиг. 9-9), получим аналогично (9-23):



Фиг. 9-9.

$$m''_H - m''_s = -\int_{p_A}^{p} \frac{V dp}{L}, \tag{9-29}$$

где m''_H и m''_s — количество пара в конце изэнтальпного и обратимо-адиабатного процессов, приведших к падению давления от p_A до p.

Таким образом, пользуясь (9-23) и (9-29), мы показали, что в области жидкость—пар и прилегающих к ней областях ненасыщенной жидкости и ненасыщенного пара обратимая адиабата круче изэнтальпы.

Следует обратить внимание, что из (9-28) или (9-29) нельзя заключить, увеличивается или уменьшается количество пара

при обратимом адиабатическом или изэнтальпическом изменении давления.

Заключения о знаках $d_s m''$ и $d_H m''$ можно получить только из зависимостей (9-26) и (9-27). Выводами, которые можно сделать из (9-26), мы воспользовались в § 8-7, а выводы, которые можно сделать из (9-27), полностью совпадают с тем, что сказано в § 8-9.

ЗАДАЧИ

9-1. Исходя из возможности расчленения приращения внутренней энергии на приращения кинетической и потенциальной энергий, показать, что скрытая теплота изменения объема

$$l = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V}\right)_t + p,$$

где φ — потенциальная энергия.

9-2. Из выражения температурного эффекта дросселирования (9-20) находим:

$$V + b + C_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = 0.$$

Это может иметь физический смысл только при условии, что размерность всех слагаемых одна и та же. Показать, что размерности V, b, $C_v \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ одинаковы.

9-3. Показать, что в точке инверсии (см. конец § 9-5)

$$C_p - C_v = V \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

9-4. Показать, что в системе жидкость — пар изэнтальпа может касаться линии постоянного состава только в тех областях, где теплоемкость на линии постоянного состава отрицательна.

9-5. Подобно тому как производная $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ называется температурным эффектом изэнтальпного процесса, производная $\left(\frac{\partial m''}{\partial p}\right)_H$ может быть названа парообразовательным эффектом изэнтальпного процесса, в частности дросселирования.

Пользуясь выражением (9-25):

$$dH = C_{m''} dt + L dm'' + V dp,$$

показать, что на линии насыщения вблизи критической точки:

а) абсолютное значение парообразовательного эффекта изэнтальпного процесса очень велико;

б) дросселирование должно сопровождаться уменьшением степени сухости.

9-6. На ветви пара при малых значениях давления $c'' < 0$; при уменьшении давления до нуля $|c''|$ и v'' стремятся к бесконечности, а производная $\frac{dp}{dt}$ — к нулю.

Показать, что при всех малых значениях давления (и при p, стремящемся к нулю) $\left| c'' \frac{dt}{dp} \right| < v''$.

Указание. Воспользоваться (9-28) и тем, что при малых давлениях изэнтальпы выходят из области насыщения в область газа.

9-7. Обозначив через μ температурный эффект дросселирования:

а) показать, что $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t = -\left[\frac{\partial (\mu C_p)}{\partial t}\right]_p$;

б) показать, что в идеальном газе C_p не зависит от p;

в) определить $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t$ в точке инверсии, предполагая, что при давлении, равном давлению в точке инверсии,

$$\mu = \alpha + \frac{\beta}{T} + \frac{\gamma}{T^2}; \quad C_p = a + bT,$$

где α, β, γ, a, b — постоянные (например, для воздуха $\alpha = -0{,}1975$; $\beta = 138{,}3$; $\gamma = -319$; $a = 6{,}5$; $b = 0{,}001$).

Указание. $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p$

9-8. Исходя из одного и того же начального состояния, повышают давление на Δp тремя способами: изотермически, обратимо-адиабатно и изохорно. Зная, что при изодинамическом расширении температура системы понижается, определить, в конце какого из трех процессов внутренняя энергия будет больше.

Решение. В координатной системе $p - U$ проведем из начальной точки изотерму, обратимую адиабату и изохору. Пусть эти линии пересекают изобару $p + \Delta p = \text{const}$ в точках *1*, *2*, *3*, которым соответствуют значения V_1 и U_1, V_2 и U_2, V_3 и U_3 объема и внутренней энергии.

Очевидно, при $\Delta p > 0$ имеем: $V_1 < V_2 < V_3$; при этом $U_1 < U_2 < U_3$, если $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p > 0$ и, наоборот, $U_1 > U_2 > U_3$, если $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p < 0$.

Знак этой производной можно определить, воспользовавшись зависимостью типа (5-28):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p$$

По условию $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u < 0$; поэтому из соотношений (9-2) и [7-Л] следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t > 0; \; l > 0; \; \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p > 0.$$

Таким образом, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p > 0$ и $U_1 < U_2 < U_3$.

Аналогичным образом нужно поступить и в случае, когда $\Delta p < 0$.

9-9. Показать, что в системах, в которых температурный эффект изодинамического процесса отрицателен,

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p > p.$$

Указание. Воспользоваться выражением первого начала $dU = DQ - pdV$ и решением предыдущей задачи.

9-10. Как известно, одна из изэнтальп касается ветви пара системы жидкость — пар (фиг. 8-28), все же остальные изэнтальпы, расположенные левее первой, пересекают ветвь пара, оказываясь то более пологими, то более крутыми, чем она. Если из какой-нибудь точки ветви пара провести изэнтальпу в сторону увеличения объема, то более пологая изэнтальпа „выходит" из области насыщения в область газа, а более крутая „входит" в область насыщения из области газа.

Показать, что ниже точки l касания (фиг. 8-28) изэнтальпы „выходят" из области насыщения в область газа, а выше точки касания — наоборот.

Решение В одной и той же точки ветви пара имеем:

для ветви пара

$$\frac{dV''}{dp} = \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_t + \left(\frac{\partial V''}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{dp}$$

для изэнтальпы

$$\left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_t + \left(\frac{\partial V''}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H,$$

причем в области насыщения

$$t = \psi(p) \text{ и } \frac{dt}{dp} = \frac{d\psi(p)}{dp}$$

Вычтя, получаем:

$$\frac{\partial V''}{dp} - \left(\frac{V''}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial V''}{dt}\right)_p \left[\frac{dt}{\partial p} - \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H\right].$$

В области низких давлений насыщенный пар и газ могут рассматриваться как идеальный газ; поэтому можно принять $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = 0$; производная же $\frac{dt}{dp}$ велика (при малых давлениях $\frac{dp}{dt}$ очень мала; следовательно, $\frac{dt}{dp}$ очень велика).

При увеличении давления в непосредственной близости к области насыщения газ перестает быть идеальным и производная $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ становится положительной, а ее численное значение все возрастает. Производная же $\frac{dt}{dp}$ с увеличением давления неизменно уменьшается. Наконец, вблизи ветви пара производная $\left(\frac{\partial V''}{\partial t}\right)_p$ положительна.

Таким образом, произведение $\left(\frac{\partial V''}{\partial t}\right)_p \left[\frac{dt}{dp} - \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H\right]$ оказывается положительным при малых давлениях; при постепенном увеличении давления разность $\frac{dt}{dp} - \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ уменьшается, обращается в нуль и затем (вблизи критической точки) становится отрицательной.

Итак, $\frac{dV''}{dp} - \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_H = 0$ при том значении давления, когда $\frac{dt}{dp} - \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$; в этой точке изэнтальпа касается ветви пара. При меньших зна-

чениях давления $\frac{dV''}{dp} - \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_H > 0$, т. е. изэнтальпа положе ветви пара и „выходит" из области насыщения в область газа. При больших значениях давления (близких к критическому) $\frac{dV''}{dp} - \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_H < 0$, изэнтальпа круче ветви пара и входит из области газа в область насыщения.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

10-1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

1°. В гл. 6 и 9 был выведен ряд свойств идеального газа; показано, например, что

$$l = p;\ b = -V;\ U = m\varphi(t).$$

При этом мы основывались на первом начале, уравнении Клапейрона-Менделеева:

$$pV = nRT \tag{10-1}$$

и том экспериментальном результате, что в случае идеального газа температурный эффект изодинамического процесса (в частности, расширения в пустоту) равен нулю:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = 0. \tag{10-2}$$

Далее (§ 13-7, 1°) мы увидим, что при одновременном пользовании первым и вторым началами термодинамики зависимость (10-2) и все свойства идеального газа, химический состав которого не изменяется, могут быть выведены из (10-1).

При желании изложить, не прибегая ко второму началу, свойства идеального газа, имеющего неизменный химический состав, вводят новое, несколько дополненное определение понятия „идеальный газ"

Прежде чем перейти к этому определению, вкратце напомним о связи между удельными и молярными величинами.

2°. Между массой m, молекулярным весом M и числом граммолей n существует зависимость $m = nM$. При неизменном химическом составе молекулярный вес постоянен, и поэтому постоянной массе m соответствует и постоянное число граммолей. Ввиду этого количество материально изолированного газа, имеющего постоянный состав, может быть выражено как массой, так и числом граммолей. Последний способ удобен потому, что константа R, отнесенная к одному граммолю, одинакова для всех газов. Отсюда следует, как

уже указано в гл. 1, что при других одинаковых условиях молярный объем одинаков для всех газов.

При замене массы числом граммолей пользуются молярными величинами вместо удельных. Переход от одних величин к другим прост. Пусть, например, V — весь объем; тогда

$$\frac{V}{m} \text{ — удельный объем;}$$

$$\frac{V}{n} \text{ — молярный объем}$$

и, так как $m = nM$, мы получаем: молярный объем в M раз больше удельного. То же имеет место для внутренней энергии, теплосодержания и т. п.: чтобы от молярной величины перейти к удельной, нужно ее разделить на M.

В этой главе в отличие от других мелкими буквами обозначены молярные (а не удельные) величины; например, v, u, h — молярные объем, внутренняя энергия, теплосодержание.

Определение:

[10-А]. Идеальным газом называется такое газообразное тело, которое подчиняется уравнению Клапейрона-Менделеева (10-1):

$$pV = nRT$$

и молярная внутренняя энергия которого зависит только от температуры:

$$u = \varphi(t), \text{ или } u = \varphi(T). \tag{10-3}$$

Функции $\varphi(t)$ для различных газов различны.

Нужно иметь в виду, что со значительной частью свойств идеальных газов мы познакомились в предыдущих главах и здесь не будем останавливаться на тех, которые были изложены раньше.

10-2. СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА, ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1°. Из определения (10-3) непосредственно следует, что полная внутренняя энергия идеального газа

$$U = nu = n\varphi(T) \tag{10-4}$$

В этой главе всегда, если не сделано особого указания, будем считать n постоянным. При этом условии (10-4) означает:

[10-Б]. Если $t = \text{const}$, то и $U = \text{const}$, т. е. в идеальном газе всякий изотермический процесс будет и изодинамическим.

Или еще общее:

Как бы ни отличались состояния 1 и 2 идеального газа, $U_2 = U_1$, если $t_2 = t_1$.

Поэтому во всяком изотермическом процессе в идеальном газе сумма внешней работы и полученного извне тепла равна нулю.

Действительно, согласно первому началу

$$dU = DQ + DW_e,$$

и на основании [10-Б]

$$d_t U = 0;$$

следовательно,

$$D_t W_e + D_t Q = 0. \tag{10-5}$$

В обратимом процессе $DW_e = -pdV$; по (10-1) при $t = \text{const}$

$$pd_t V = nRTd_t \ln V,$$

и (10-5) дает:

$$\left.\begin{aligned} D_t Q &= nRTd_t \ln V, \\ \text{или} \qquad Q_{12} &= nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right). \end{aligned}\right\} \tag{10-6}$$

В случае же необратимого изотермического процесса условие $p = f$ не имеет места, и тогда чем меньше внешнее давление (при расширении), тем меньше абсолютное значение внешней работы и полученное системой извне количество тепла.

2°. Пусть $n = \text{const}$, t и x — параметры идеального газа, причем в качестве x могут быть приняты объем V, давление p и т. д.

Из (10-4) следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t = 0; \tag{10-7}$$

в частности, если положить $x = V$, $x = p$, то

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = 0; \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0. \tag{10-8}$$

Здесь целесообразно обратить внимание на следующее. Когда за параметры идеального газа приняты n, t и x, то, например, если $x = V$, из утверждения, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от n и t, вытекает независимость внутренней энергии от объема и наоборот. Однако,

говоря о независимости внутренней энергии идеального газа от объема, часто вовсе не упоминают о том, какие признаки приняты за другие два параметра. Между тем независимость внутренней энергии от объема имеет место только в том случае, когда за другие два параметра приняты n и t.

Разберем этот вопрос в общем случае. Пусть за параметры приняты не n, t, x, а y, z, x. Тогда $n = f_1(y, z, x)$, $t = f_2(y, z, x)$ и из (10-4) следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{y,z} \varphi(T) + n \frac{d\varphi(T)}{dt} \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{y,z}.$$

В правой части этого равенства оба слагаемые отличны от нуля, и поэтому вообще $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y,z} \neq 0$.

Примем за параметры n, p, V, т. е. положим $y = n$; $z = p$; $x = V$ Тогда

$$\left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_{n,p} = 0,$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,p} = n \frac{d\varphi(T)}{dt} \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_{n,p}$$

Как будет показано, см. (10-13),

$$n \frac{d\varphi(T)}{dt} = C_v;$$

по уравнению состояния

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_{n,p} = \frac{T}{V}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,p} = C_v \frac{T}{V}.$$

Этот результат можно получить из соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,t} + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{n,v} \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_{n,p}$$

Имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,t} = 0; \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{n,v} = C_v,$$

снова находим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,p} = C_v \frac{T}{V}$$

Конечно, [10-Б] можно высказать еще и так:

[10-В]. Если $U = \text{const}$, то и $t = \text{const}$, т. е. в идеальном газе всякий изодинамический процесс будет и изотермическим.

Эта мысль математически может быть выражена следующим образом:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_u = 0; \tag{10-9}$$

в частности при $x = V$; $x = p$ имеем:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = 0; \quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_u = 0. \tag{10-10}$$

Наконец, по (10-4) при $n = \text{const}$ U зависит только от t, и поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x = \frac{n d\varphi(T)}{dt} = \frac{dU}{dt}, \tag{10-11}$$

т. е. частная производная внутренней энергии по температуре является полной производной.

3°. Согласно § 7-8 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = l - p$. Поэтому из (10-8) вытекает, что в случае идеального газа

$$l = p, \tag{10-12}$$

т. е. скрытая теплота обратимого изотермического изменения объема идеального газа равна его давлению.

(10-10) непосредственно выражает равенство нулю температурного эффекта всякого изодинамического процесса и, в частности, расширения в пустоту в идеальном газе.

Наконец,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = C_v.$$

Поэтому, положив в (10-11) $x = V$, имеем:

$$C_v = n\frac{d\varphi(T)}{dt} = \frac{dU}{dt}. \tag{10-13}$$

Здесь C_v — теплоемкость n граммолей идеального газа при постоянном объеме; $c_v = \frac{C_v}{n}$ — молярная теплоемкость при $V = \text{const}$. Таким образом [см. 10-3) и (10-4)],

$$c_v = \frac{C_v}{n} = \frac{du}{dt} = \frac{d\varphi(T)}{dt} = \varphi'(T) = \frac{du}{dt}, \tag{10-14}$$

т. е

[10-Г]. Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме — функция одной только температуры.

Теплоемкости газов определяются экспериментально с большой точностью. Экспериментами установлено, что в довольно широком интервале температур теплоемкость c_v газов слабо зависит от температуры.

На этом основании молярную теплоемкость c_v идеальных газов нередко считают постоянной величиной. Поступая так, нужно, однако, помнить, что это нисколько не вытекает из определения [10-А], а является результатом экспериментов и носит приближенный характер.

Зависимости (10-13) и (10-14) приводят к следующим важным результатам, справедливым только в случае идеальных газов:

$$\left.\begin{aligned} du &= c_v dt; \\ dU &= C_v dt, \end{aligned}\right\} \tag{10-15}$$

причем $c_v > 0$; $C_v > 0$ всегда. Следовательно, из (10-15) вытекает, что dU и dt — всегда одного знака, т. е.

[10-Д]. Молярная внутренняя энергия идеального газа — возрастающая функция температуры.

Интегрирование (10-15) дает:

$$\left.\begin{aligned} u &= \int c_v dt + a;\ u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v dt; \\ U &= \int C_v dt + A;\ U_2 - U_1 = \int_1^2 C_v dt, \end{aligned}\right\} \tag{10-16}$$

где a и A — контакты интегрирования; $A = na$, а $\int c_v dt$ — функция одной только температуры, легко определяемая, если молярная теплоемкость c_v известна как функция температуры. Эта последняя часто дается в виде степенного ряда:

$$c_v = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + \ldots + c_n T^n, \tag{10-17}$$

в котором коэффициенты c_0, c_1, c_2,..., c_n постоянны. Из (10-16) находим:

$$u = c_0 T + \frac{c_1 T^2}{2} + \frac{c_2 T^3}{3} + \ldots + \frac{c_n T^{n+1}}{n+1} + a. \tag{10-18}$$

В этом выражении интеграционная константа a экспериментально неопределима. Поэтому, пользуясь (10-16), нельзя определить значение молярной внутренней энергии идеального газа при заданной температуре.

Весьма важно подчеркнуть, что выражения (10-15) для dU, du и выражения (10-16) для $U_2 - U_1$ и $u_2 - u_1$ определяют приращения внутренней энергии при любом (обратимом, необратимом, изохорном, изобарном, адиабатном...) процессе, вызывающем изменение температуры.

10-3. СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА, ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1°. По определению теплосодержания

$$H = U + pV$$

Согласно (10-1)

$$\left.\begin{aligned} H &= U + nRT, \\ \text{а молярное теплосодержание } h &= u + RT, \end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}19)$$

или по (10-4)

$$h = \varphi(T) + RT.$$

Правая часть этого равенства — функция температуры, которую можно обозначить через $\psi(T)$.

Таким образом,

[10-Е]. Молярное теплосодержание идеального газа — функция одной только температуры:

$$h = u + RT = \psi(T). \qquad (10\text{-}20)$$

Полное теплосодержание n граммолей идеального газа

$$H = nh = n(u + RT) = n\psi(T); \qquad (10\text{-}21)$$

(10-20) и (10-21) сходны с (10-3) и (10-4). Поэтому из (10-20) и (10-21) можно получить соотношение, аналогичное [10-Б].

Так (продолжая считать In постоянным), имеем из (10-21):

[10-Ж]. В идеальном газе всякий изотермический процесс будет и изэнтальпическим, т. е. $H = \text{const}$ при $t = \text{const}$, и наоборот, изэнтальпический процесс будет и изотермическим.

Считая, что за параметры приняты n, t, x, будем иметь формулы, аналогичные полученным в § 10-2:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_t = 0 \qquad (10\text{-}22)$$

и при $x=V$, $x=p$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_t=0; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t=0; \tag{10-23}$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_H=0 \tag{10-24}$$

или, если x равно V или p;

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_H=0; \quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H=0; \tag{10-25}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_x=n\frac{d\psi(T)}{dt}=\frac{dH}{dt} \tag{10-26}$$

Согласно § 7-8 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t=b+V$; поэтому из (10-23) следует, что в идеальном газе

$$b+V=0, \text{ т. е. } b=\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_t=-V \tag{10-27}$$

Это — результат, вытекающий из (9-20) и (10-25).

Зависимость (10-25) тоже нам знакома: она означает, что в идеальном газе температурный эффект дросселирования равен нулю.

Наконец, положив в (10-26) $x=p$ и помня, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p=C_p,$$

имеем:

$$C_p=n\frac{d\psi(T)}{dt}=\frac{dH}{dt}; \tag{10-28}$$

C_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Молярная теплоемкость идеального газа при $p=\text{const}$

$$c_p=\frac{C_p}{n}=\frac{d\psi(T)}{dt}=\frac{dh}{dt} \tag{10-29}$$

Из (10-20) следует:

$$\frac{dh}{dt}=\frac{du}{dt}+R.$$

Комбинируя (10-14) и (10-29), получаем:

$$c_p=c_v+R, \tag{10-30}$$

т. е.

[10-3]. В случае идеального газа молярная теплоемкость при постоянном давлении превышает молярную теплоемкость при постоянном объеме на величину газовой константы.

Умножив обе части (10-30) на n, получаем зависимость между теплоемкостями C_p и C_v идеального газа, взятого в количестве n граммолей:

$$C_p=C_v+nR. \tag{10-31}$$

Заменив в выражениях

$$DQ=C_v dt+l dV \quad \text{и} \quad DQ=C_p dt+b dp$$

l и b соответственно через p и $-V$, получим для идеального газа:

$$DQ=C_v dt+p dV; \tag{10-32}$$

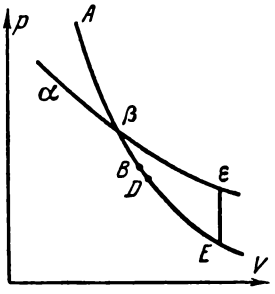
$$DQ=C_p dt-V dp, \tag{10-33}$$

причем $C_v=nc_v$; $C_p=nc_p$, а c_p и c_v — функции одной только температуры.

10-4. НЕСКОЛЬКО ОБЩИХ СООТНОШЕНИЙ

1°. Прежде чем вывести уравнения обратимой адиабаты идеального газа, полезно рассмотреть несколько общих соотношений.

Представим себе, что $ABDE$ — обратимый адиабатический процесс в идеальном газе (фиг. 10-1) и при переходе из состояния B в бесконечно близкое состояние D приращения объема и внутренней энергии равны:



Фиг. 10-1.

$$V_D-V_B=dV \quad \text{и} \quad U_D-U_B=dU.$$

В обратимом адиабатическом процессе $DQ=0$, $DW_e=-pdV$, и поэтому

$$dU=-pdV, \tag{10-34}$$

т. е. dU и dV должны иметь различные знаки. С другой стороны, как сказано в конце § 10-2, в идеальном газе U — возрастающая функция температуры, и поэтому dU и dt имеют один знак.

Таким образом, введя индекс s обратимо-адиабатического процесса, имеем: d_sV и d_st должны иметь различные знаки.

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s<0; \tag{10-35}$$

мы видим, что при адиабатическом расширении идеального газа температура падает, а при сжатии — возрастает.

2°. Так же легко можно показать, что на диаграмме $p—V$ обратимая адиабата идеального газа, действительно, оказывается более крутой, чем изотерма. Пусть (фиг. 10-1) β—точка пересечения обратимой адиабаты $ABDE$ с изотермой $\alpha\beta\gamma$, а точки ε и E лежат на одной изохоре. Точки β и E лежат на адиабате и $V_E > V_\beta$; поэтому на основании (10-35) $t_E < t_\beta$. Точки β и ε принадлежат изотерме; следовательно, $t_\varepsilon = t_\beta$. По предыдущему $t_E < t_\varepsilon$ и $T_E < T_\varepsilon$ или согласно формуле Клапейрона-Менделеева $p_E V_E < p_\varepsilon V_\varepsilon$. Но $E\varepsilon$ — изохора, и поэтому $V_E = V_\varepsilon$. Следовательно, $p_E < p_\varepsilon$, т. е. правее точки β пересечения с изотермой обратимая адиабата идеального газа располагается ниже изотермы; значит, обратимая адиабата круче изотермы.

10-5. УРАВНЕНИЯ ОБРАТИМОЙ АДИАБАТЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

1°. Рассмотрим какое-нибудь из выражений для DQ в обратимом процессе, происходящем в системе с тремя параметрами. Так, например, приняв за параметры произвольной системы $m=\text{const}$, V и t, имеем по (7-27):

$$DQ = C_v dt + l dV,$$

где C_v и l — функции m, V, t ($m=\text{const}$).

Положив $DQ=0$, находим $C_v d_s t + l d_s V = 0$, откуда следует, что в обратимо-адиабатическом процессе $d_s t$ и $d_s V$ не являются независимыми бесконечно малыми и, следовательно, при $m=\text{const}$, t и V не могут быть независимыми друг от друга: один из этих признаков становится функцией другого.

К аналогичным результатам мы бы пришли, рассмотрев другие выражения для DQ.

Таким образом, если принять за параметры $m=\text{const}$ и какой-нибудь другой признак x, то в обратимо-адиабатическом процессе все остальные признаки y окажутся функциями m и x, т. е.

$$\left.\begin{aligned} &y = f(m, x), \\ &\text{или, так как } m=\text{const}, \text{ то } y = \varphi(x). \end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}36)$$

Уравнения типа (10-36) называются уарвнениями обратимой адиабаты рассматриваемой системы.

2. В этом параграфе выведены уравнения обратимой адиабаты идеального газа постоянного состава, причем вместо массы рассматривается число n граммолей.

В обратимом адиабатическом процессе

$$dU = C_v d_s t = -\frac{nRT d_s V}{V}.$$

Разделив обе части на nRT и помня, что $\frac{C_v}{n}=c_v$, $dt=dT$, получаем:

$$\frac{c_v}{R}d_s\ln T+d_s\ln V=0. \tag{10-36'}$$

Если предположить, что $c_v=\text{const}$, это уравнение примет вид:

$$d_s\left(\frac{c_v}{R}\ln T\right)+d_s\ln V=d_s\ln\left(T^{\frac{c_v}{R}}V\right)=0, \tag{10-37}$$

откуда, интегрируя, находим:

$$T^{\frac{c_v}{R}}V=B, \tag{10-38}$$

где B — интеграционная константа, которая, очевидно, прямо пропорциональна числу n граммолей. Эта константа меняет свое значение при переходе от одной адиабаты к другой. Очевидно (10-38), можно написать и так:

$$TV^{\frac{R}{c_v}}=B'. \tag{10-38'}$$

Пользуясь уравнением Клапейрона-Менделеева (10-1), можно в (10-38) исключить V, а в (10-38') — T. Тогда получим:

$$T^{\frac{c_v}{R}}n\frac{RT}{p}=B; \qquad \frac{pV}{nR}V^{\frac{R}{c_v}}=B'.$$

Обозначив $\frac{B}{nR}$ через A, $B'nR$ через D и помня, что согласно (10-30) $c_p=c_v+R$, имеем:

$$\frac{c_v}{R}+1=\frac{c_p}{R}; \quad \frac{R}{c_v}+1=\frac{c_p}{c_v}. \tag{10-39}$$

Предыдущие равенства примут вид

$$T^{\frac{c_p}{R}}p^{-1}=A; \tag{10-40}$$

$$pV^{\frac{c_p}{c_v}}=D. \tag{10-41}$$

(10-40) иногда удобно представлять в виде:

$$p^{\frac{R}{c_p}}T^{-1}=A'; \quad A'=A^{-\frac{R}{c_p}} \tag{10-40'}$$

3°. Обыкновенно в уравнениях обратимой адиабаты идеального газа показатели $\frac{c_v}{R}$ и $\frac{c_p}{R}$ выражают через отношение теплоемкостей: $k=\frac{c_p}{c_v}$; величину k часто называют показателем адиабаты.

При $c_v=\text{const}$, c_p и отношение $\frac{c_p}{c_v}=k$ тоже являются постоянными.

Согласно (10-39)

$$\left.\begin{aligned} &k=\frac{R}{c_v}+1;\quad \frac{R}{c_v}=k-1;\quad \frac{c_v}{R}=\frac{1}{k-1};\\ &\frac{c_v}{R}+1=\frac{c_p}{R}=\frac{1}{k-1}+1=\frac{k}{k-1}\end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}42)$$

Экспериментами (и кинетической теорией газов) установлено, что численное значение k зависит от числа атомов в молекуле газа: k уменьшается при увеличении числа атомов в молекуле.

В случае одноатомных газов $k=1{,}66(5\ 3)$; для большинства двухатомных газов значение k близко к 1,40; если молекула газа трехатомна, то $k\approx 1{,}33$, и т. д.

Введя полученные выше выражения $\frac{c_v}{R}$ и $\frac{c_p}{R}$ в уравнения (10-38) — (10-41), придем к обычному виду уравнений обратимой адиабаты идеального газа:

$$\left.\begin{aligned} &TV^{k-1}=B';\\ &Tp^{-\frac{k-1}{k}}=A';\\ &p^{\frac{1}{k}}V=D'.\end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}43)$$

Пользуясь уравнениями адиабаты (10-43), нужно помнить, что константа в правой части уравнения пропорциональна числу n граммолей, возведенному в ту же степень, что и V в левой части. Таким образом, B и D' пропорциональны n, B' пропорциональна n^{k-1}, а D — пропорциональна n^k

Проще всего убедиться в этом, положив $V=nv$; тогда, например, уравнение $T^{\frac{1}{k-1}}V$ примет вид:

$$T^{\frac{1}{k-1}}v=\frac{B}{n}$$

или, положив $\frac{B}{n}=b=\text{const}$:

$$T^{\frac{1}{k-1}}v=b.$$

К тому же заключению можно прийти, установив связь между различными константами. Так, например, выше было принято:

$$B'=B^{\frac{R}{c_v}}=B^{k-1};$$

так как $B=nb$, то $B'=b^{k-1}n^{k-1}$, т. е. в уравнении

$$TV^{k-1}=B';$$

B' пропорциональна n^{k-1}

Константы A и A' вовсе не зависят от n, так как

$$A'=A^{\frac{k-1}{k}}$$

а, как выше было принято,

$$A=\frac{B}{nR}=\frac{b}{R}.$$

Из этого следует, что те уравнения адиабаты, которыми устанавливается связь между p и T, справедливы при любом постоянном значении n.

Наконец, следует заметить, что уравнение $T^{\frac{1}{k-1}}v=b$ может быть непосредственно получено из (10-37), если иметь в виду, что при $n=\text{const}$ $d_s \ln V=d_s \ln v$. При этом (10-37) перепишется так: $d_s \ln (T^{\frac{1}{k-1}}v)=0$ или, если обозначить интеграционную постоянную через $\ln b$:

$$T^{\frac{1}{k-1}}v=b.$$

Уравнения (10-43) подтверждают найденные ранее соотношения и то положение, что на диаграмме $p—V$ обратимая адиабата круче изотермы. Так, дифференцирование (10-38) дает:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s=-\frac{V}{T}\frac{c_v}{R}<0. \qquad (10\text{-}44)$$

Из (10-41) и (10-40) получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = -k\frac{p}{V}; \tag{10-45}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s = \frac{p}{T}\frac{c_p}{R} > \frac{p}{T}, \tag{10-46}$$

так как $c_p = c_v + R$ и $\frac{c_p}{R} > 1$.

В идеальном газе

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = -\frac{p}{V},$$

и поэтому из (10-45) заключаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = k,$$

а это и показывает, что обратимая адиабата идеального газа круче его изотермы, так как

$$k = c_p : c_v > 1.$$

3°. Постоянство теплоемкостей c_p и c_v, принятое при выводе уравнений (10-37), (10-38) и (10-43), носит приближенный характер; поэтому в последующем мы будем называть эти уравнения приближенными уравнениями обратимой адиабаты идеального газа. Как было указано в § 10-2, приблизительное постоянство теплоемкостей c_p и c_v установлено экспериментами и вовсе не вытекает из определения идеального газа.

Назовем точным уравнением обратимой адиабаты идеального газа уравнение, которое выводится только на основании первого начала и определения (10-3). Чтобы получить это уравнение, следует принять, что c_v — функция температуры. Перепишем (10-36′):

$$-\frac{c_v}{RT} d_s t = d_s \ln V. \tag{10-47}$$

В предположении, что c_v — функция температуры, интеграл $\int -\frac{c_v}{RT} d_s t$ будет тоже некоторой функцией температуры. Назовем эту функцию $\varphi(T)$, т. е. положим $\int -\frac{c_v}{RT} d_s t = \varphi(T)$; тогда интегрирование (10-47) даст:

$$\ln V = \varphi(T) + A, \tag{10-48}$$

где A — константа интегрирования. При одном и том же значении n две различные обратимые адиабаты одного и того же идеального газа будут различаться значениями константы A. Функция $\varphi(T)$ для различных идеальных газов различна. (10-48) и есть точное уравнение обратимой адиабаты идеального газа. Оно тоже устанавливает зависимость между V и t в обратимо-адиабатическом процессе; но форма этой зависимости окажется известной только тогда, если известен вид функции $\varphi(T)$. Поэтому, пока функция $\varphi(T)$ не дана, уравнение (10-48) не имеет практического значения. В вопросах же, имеющих принципиальный характер, предпочтение нужно оказывать уравнению (10-48). Пример применения этого уравнения дан в § 10-7.

10-6. РАБОТА ДАВЛЕНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В ОБРАТИМО-АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Так как в обратимом процессе $DW_e = -pdV$, то в случае обратимо-адиабатического процесса имеем:

$$dU = DW_e = -pdV.$$

В идеальном газе

$$dU = C_v dt.$$

Таким образом, для элементарной внешней работы получаем, введя индекс s обратимо-адиабатического процесса:

$$D_s W_e = dU = C_v d_s t; \tag{10-49}$$

$$D_s W_e = -p d_s V. \tag{10-50}$$

Допустим, процесс начинается в состоянии *1*, а кончается в состоянии *2*. Тогда интегрирование (10-49) дает:

$$W_{e12} = U_2 - U_1 = \int_{t_1}^{t_2} C_v dt. \tag{10-51}$$

Так как в идеальном газе U и C_v — функции только температуры (n=const), то (10-51) показывает, что

> [10-И]. Внешняя работа при обратимо-адиабатическом процессе в идеальном газе полностью определяется числом граммолей n и начальной и конечной температурами (t_1 и t_2).

Так, например, если начальной температуре t_1 соответствуют два значения объема: V_1 и V_1' (при одном и том же числе n граммолей), то после обратимо-адиабатического изменения

температуры до t_2 значения объемов будут соответственно V_2 и V_2'. Из [10-И] вытекает, что в обратимо-адиабатических изменениях объема от V_1 до V_2 и от V_1' до V_2' внешняя работа будет одинаковой.

В том случае, если теплоемкость C_v постоянна, (10-51) принимает вид:

$$W_{e12}=C_v(t_2-t_1)=C_v(T_2-T_1); \qquad (10\text{-}52)$$

подставляя вместо T_2 и T_1 их значения из формулы Менделеева-Клапейрона, легко получим, помня, что $R=c_p-c_v$, значение интеграла (10-50):

$$W_{e12}=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{k-1}; \qquad (10\text{-}53)$$

это выражение можно получить и непосредственно, воспользовавшись уравнением (10-43).

В (10-52) внешняя работа зависит не от T_1 и T_2, в отдельности взятых, а только от их разности $T_2-T_1=t_2-t_1$. Поэтому при постоянной теплоемкости C_v в обратимо-адиабатическом изменении объема идеального газа внешняя работа вполне определяется приращением температуры. Например, обратимо-адиабатическим изменениям температуры от 670 до 620 и от 220 до 170° С соответствует одна и та же внешняя работа.

Само собой разумеется, что если C_v выражена в калориях, то в (10-51) и (10-52) работа окажется выраженной тоже в калориях.

10-7. ОСНОВНОЕ СВОЙСТВО ЦИКЛА КАРНО В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

1° Пусть в обратимом цикле *12341* (фиг. 10-2) *12* и *34*—изотермы, температуры которых соответственно равны t_1 (T_1) и t_3 (T_3); *23* и *41* — адиабаты. Такой цикл называется циклом Карно. Обозначим скрытые теплоты процессов *12*, *34* через Q_{12} и Q_{34}. Докажем очень важную теорему.

Если идеальный газ совершает обратимый цикл Карно, то

$$\frac{Q_{12}}{T_1}+\frac{Q_{34}}{T_3}=0. \qquad (10\text{-}54)$$

Согласно (10-6)

$$\frac{Q_{12}}{T_1}=nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right);\quad \frac{Q_{34}}{T_3}=nR\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right),$$

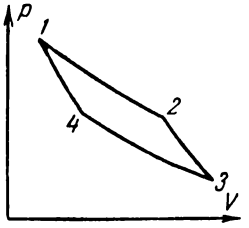
причем

$$V_2>V_1 \text{ и } Q_{12}>0, \text{ а } V_4<V_3 \text{ и } Q_{34}<0.$$

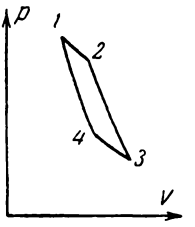
Поэтому

$$\frac{Q_{12}}{T_1}+\frac{Q_{34}}{T_3}=nR\left(\ln\frac{V_2}{V_1}+\ln\frac{V_4}{V_3}\right)=nR\left(\ln\frac{V_2}{V_3}+\ln\frac{V_4}{V_1}\right). \quad (10\text{-}55)$$

Теорема (10-54) будет доказана, если удастся показать, что правая часть (10-55) равна нулю.



Фиг. 10-2.



Фиг. 10-3.

Воспользуемся для этого (10-48): нашими адиабатами являются *23* и *41*. Следовательно,

$$\ln V_2=\varphi(T_2)+A;\ \ln V_3=\varphi(T_3)+A$$

и

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right)=\varphi(T_2)-\varphi(T_3).$$

Таким же образом

$$\ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right)=\varphi(T_4)-\varphi(T_1).$$

Поэтому

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right)+\ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right)=\varphi(T_2)-\varphi(T_3)+\varphi(T_4)-\varphi(T_1).$$

Но $T_2=T_1$, так как *12* является изотермой; поэтому

$$\varphi(T_2)=\varphi(T_1);$$

также $T_3=T_4$, так как *34* — тоже изотерма; поэтому

$$\varphi(T_4)=\varphi(T_3).$$

Следовательно, правая часть (10-55) равна нулю и теорема (10-54) доказана.

2°. Изотерма *12* начинается на адиабате *14* и кончается на адиабате *23*. Наоборот, изотерма *34* начинается на адиабате *23* и кончается на адиабате *14*. Мы будем говорить, что *12* и *34* — противоположно направленные изотермы между двумя адиабатами.

В том случае, если обратимые адиабаты бесконечно близки, а изотермы бесконечно малы (фиг. 10-3), то скрытые теплоты Q_{12} и Q_{34} будут бесконечно малыми.

Обозначив эти теплоты соответственно через D_1Q и D_3Q, имеем вместо (10-55):

$$\frac{D_1Q}{T_1}+\frac{D_3Q}{T_3}=0. \tag{10-56}$$

Наконец, следует указать, что если обозначить через DQ и T теплоту произвольного элементарного процесса и абсолютную температуру, то (10-55) и (10-56) можно представить в таком виде:

[10-К]. В обратимом цикле Карно, совершаемом идеальным газом,

$$\oint\frac{DQ}{T}=0. \tag{10-57}$$

Здесь $\oint$ означает „интеграл вдоль контура цикла".

В самом деле,

$$\oint\frac{DQ}{T}=\int_1^2\frac{DQ}{T}+\int_2^3\frac{DQ}{T}+\int_3^4\frac{DQ}{T}+\int_4^1\frac{DQ}{T}.$$

Так как *12* — изотермический процесс, то в первом интеграле ($T=T_1=\text{const}$)

$$\int_1^2 DQ=Q_{12} \text{ и } \int_1^2\frac{DQ}{T}=\frac{Q_{12}}{T_1}.$$

Таким же образом $\int_3^4\frac{DQ}{T}=\frac{Q_{34}}{T_3}$. Каждый же из остальных двух интегралов $\left(\int_2^3\frac{DQ}{T} \text{ и } \int_4^1\frac{DQ}{T}\right)$ равен нулю, так как *23* и *41* — адиабаты и $DQ=0$ на всем протяжении этих процессов. Таким образом, мы пришли к (10-57).

Если адиабаты бесконечно близки (фиг. 10-3), то

$$Q_{12}=D_1Q;\ Q_{34}=D_3Q.$$

и

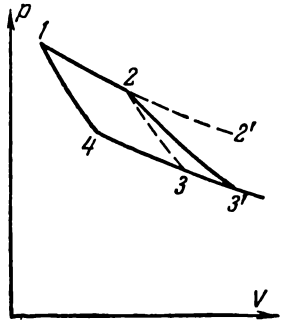
$$\oint\frac{DQ}{T}=\frac{D_1Q}{T_1}+\frac{D_3Q}{T_3}=0.$$

3°. Можно показать на примерах, что теорема (10-54) справедлива только тогда, если обе изотермы и обе адиабаты обратимы; в противном же случае

$$\frac{Q_{12}}{T_1}+\frac{Q_{34}}{T_3}<0. \tag{10-58}$$

Предположим, например, что процессы *23, 34, 41* обратимы, а изотермический процесс *12* является расширением в пустоту и необратим. В этом случае $Q_{12}=0$; *34* будет процессом изотермического сжатия, и поэтому $Q_{34}<0$; следовательно,

$$\frac{Q_{12}}{T_1}+\frac{Q_{34}}{T_3}<0.$$



Фиг. 10-4.

Другой пример. Пусть в цикле Карно необратимо только адиабатическое расширение *23'* (фиг 10-4) и пусть необратимость вызвана тем, что внешнее давление $f<p$. Тогда линия процесса *23'* расположится между продолжением *22'* изотермы *12* и обратимой адиабатой *23* и пересечет изотерму *3'34* в точке *3'*, расположенной правее точки *3*. Ввиду этого изотерма *3'34* окажется длиннее, чем изотерма *34*, соответствующая обратимой адиабате *23*, и поэтому $|Q_{3'4}|>|Q_{34}|$.

Но *3'34* и *34* — процессы обратимого изотермического сжатия; следовательно, скрытые теплоты $Q_{3'4}$ и Q_{34} отрицательны, поэтому

$$Q_{3'4}<Q_{34}.$$

Таким образом, если по (10-54) $\frac{Q_{12}}{T_1}+\frac{Q_{34}}{T_3}=0$, то в рассматриваемом случае

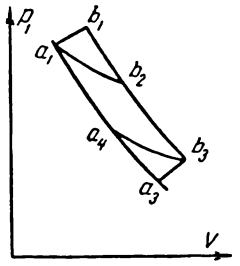
$$\frac{Q_{12}}{T_1}+\frac{Q_{3'4}}{T_3}<0.$$

10-8. ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРЕМЫ (10-57)

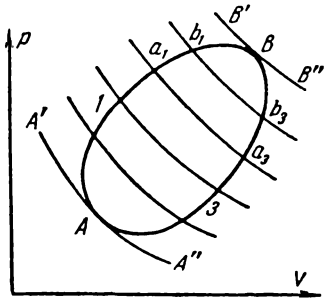
1°. Теорему (10-57) о цикле Карно можно распространить на любой обратимый цикл, совершаемый идеальным газом, т. е. можно доказать, что в любом обратимом цикле, совершаемым идеальным газом, имеющим постоянный химический состав,

$$\oint\frac{DQ}{T}=0 \tag{10-59}$$

Здесь $\oint$ — интеграл вдоль контура цикла, DQ — тепло, сообщенное идеальному газу на одном из элементарных участков цикла, а T — абсолютная температура, при которой сообщается тепло.



Фиг. 10-5.



Фиг. 10-6.

Сначала рассмотрим (фиг. 10-5) обратимый цикл $a_1b_1b_3a_3a_1$, в котором b_1b_3 и a_3a_1 — бесконечно близкие адиабаты, а a_1b_1 и b_3a_3 — произвольные элементарные процессы.

Проведем обратимые изотермы a_1b_2 и b_3a_4. Так как процессы a_1b_1 и a_1b_2 обратимы, элементарны и кончаются на одной обратимой адиабате, то по [7-Д]

$$Q_{a_1b_1}=Q_{a_1b_2}.$$

Таким же образом $Q_{b_3a_3}=Q_{b_3a_4}$. Поэтому, воспользовавшись (10-54), имеем:

$$\frac{Q_{a_1b_1}}{T_1}+\frac{Q_{b_3a_3}}{T_3}=0^*,$$

где T_1 и T_3 — абсолютные температуры одной из точек линий a_1b_1 и b_3a_3. Заменив процесс b_3a_3 процессом a_3b_3, можем ввиду их обратимости написать:

$$\frac{Q_{a_1b_1}}{T_1}-\frac{Q_{a_3b_3}}{T_3}=0.$$

Или, если элементарные теплоты $Q_{a_1b_1}$ и $Q_{a_3b_3}$ обозначить соответственно через D_1Q и D_3Q, то

$$\frac{D_1Q}{T_1}-\frac{D_3Q}{T_3}=0. \qquad (10\text{-}60)$$

---

* Строго говоря, $\frac{Q_{a_1b_1}}{T_1}+\frac{Q_{b_3a_3}}{T_3}=0$, если T_1 и T_3 — температуры в точках a_1 и b_3. Однако температуры в любой точке a_1, b_1 или a_3, b_3 соответственно отличаются от температур в точках a_1 и b_3 бесконечно мало. Поэтому равенство удовлетворяется с точностью до величины второго порядка малости относительно $Q_{a_1b_1}$ и $Q_{b_3a_3}$.

Назвав процессы a_1b_1 и a_3b_3 одинаково направленными (а a_1b_1 и b_3a_3 — противоположно направленными), можно сказать, что соотношение (10-60) имеет место в идеальном газе для любых элементарных обратимых одинаково направленных процессов между двумя обратимыми адиабатами.

2°. Перейдем теперь к обратимому, совершенно произвольному циклу, совершаемому идеальным газом. Пусть $A1B3A$ — контур этого цикла (фиг. 10-6). Проведем сеть бесконечно близких друг к другу обратимых адиабат a_1a_3, b_1b_3. За исключением адиабат $A'AA''$ и $B'BB''$ все остальные пересекают контур цикла в двух точках. Точки A и B делят весь контур на две части: $A1B$ и $B3A$. Имеем:

$$\oint \frac{DQ}{T} = \int\limits_{A1B} \frac{DQ}{T} + \int\limits_{B3A} \frac{DQ}{T}$$

Заменяя обратимый процесс $B3A$ процессом $A3B$, получим:

$$\oint \frac{DQ}{T} = \int\limits_{A1B} \frac{DQ}{T} - \int\limits_{A3B} \frac{DQ}{T}$$

Величины, относящиеся к части $A1B$ цикла, обозначим индексом 1 (D_1Q; T_1), величины же, относящиеся к линии $A3B$, индексом 3 (D_3Q; T_3).

Тогда

$$\int\limits_{A1B} \frac{DQ}{T} = \int\limits_{A1B} \frac{D_1Q}{T_1}\,; \quad \int\limits_{A3B} \frac{DQ}{T} = \int\limits_{A3B} \frac{D_3Q}{T_3}\,;$$

поэтому

$$\oint \frac{DQ}{T} = \int\limits_{A1B} \frac{D_1Q}{T_1} - \int\limits_{A3B} \frac{D_3Q}{T_3} = \int\limits_{A}^{B} \left(\frac{D_1Q}{I_1} - \frac{D_3Q}{T_3}\right).$$

Но, как видно из фиг. 10-6, D_1Q, и D_3Q — теплоты элементарных обратимых, одинаково направленных процессов (например, a_1b_1 и a_3b_3) между адиабатами (a_1a_3, b_1b_3); вследствие этого по (10-60) подинтегральное выражение равно нулю, и поэтому

$$\oint \frac{DQ}{T} = 0.$$

Это и есть теорема (10-59). Она имеет весьма важные применения при обосновании второго начала (гл. 14).

10-9. ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1°. В приближенных уравнениях обратимой адиабаты идеального газа (§ 10-5)

$$pV^k=D; \qquad TV^{k-1}=B; \; Tp^{-\frac{k}{k-1}}=A.$$

k — величина постоянная и, следовательно, показатели степени k, $k-1$, $-\frac{k}{k-1}$ — постоянны.

Рассмотрим уравнение

$$pV^\lambda=D \qquad (10\text{-}61)$$

и вытекающие из него

$$TV^{\lambda-1}=B; \; Tp^{-\frac{\lambda}{\lambda-1}}=A,$$

где постоянная $k=c_p:c_v$ заменена произвольной постоянной λ. Сравнив с уравнениями изотермы

$$pV=\text{const}; \; T=\text{const}, \qquad (10\text{-}62)$$

видим, что первые два уравнения (10-61) переходят в уравнения (10-62) при $\lambda=1$ (так как при этом $\lambda-1=0$ и $V^0=1$).

Положив в (10-61) $\lambda=0$, получим:

$$p=D; \; \frac{T}{V}=B. \qquad (10\text{-}63)$$

Но $D=\text{const}$, $B=\text{const}$ и по уравнению Клапейрона-Менделеева $\frac{T}{V}=\frac{p}{nR}$, или $\frac{T}{V}=B=\frac{p}{nR}$. Следовательно, оба уравнения (10-61) при $\lambda=0$ представляют уравнение изобары. Возведем первое из уравнений (10-61) в степень $\frac{1}{\lambda}$; тогда $p^{\frac{1}{\lambda}}V=D^{\frac{1}{\lambda}}$; $p^{\frac{1}{\lambda}}=1$ при $\lambda=\infty$; предполагая $D=\infty$, находим $V=D^{\frac{1}{\lambda}}=\text{const}$.

Таким образом, равенства (10-61), являющиеся при $\lambda=k=\frac{c_p}{c_v}$ уравнениями обратимой адиабаты идеального газа, становятся уравнениями изотермы, изобары или изохоры, если постоянному показателю λ приписать соответственно значения

$$\lambda=1; \; \lambda=0; \; \lambda=\infty.$$

Ввиду этого интересно рассмотреть уравнения типа (10-61) в предположении, что показатель λ может иметь любое постоянное значение от $-\infty$ до $+\infty$. Линии, выражаемые в этом случае уравнениями (10-61), называются политропами, про-

цессы, графиками которых являются эти линии, — политропическими, а λ называется показателем политропы.

2°. Характерные свойства политропических процессов в идеальном газе легко установить.

Рассмотрим элементарный политропический процесс AB; пусть λ — показатель политропы; C — теплоемкость этого процесса в состоянии A, а $dt=T_B-T_A$ — бесконечно малое изменение температуры.

Тогда

$$p_BV_B-p_AV_A=nR(T_B-T_A)=nRdt$$

и по (3-26″)

$$DW_e=-DW_i=\frac{nRdt}{\lambda-1};\ DQ=Cdt, \tag{10-64}$$

а так как в идеальном газе $dU=C_vdt$, то первое начало дает:

$$C_vdt=Cdt+\frac{nRdt}{\lambda-1};$$

Разделим на ndt; положим $\frac{C_v}{n}=c_v$; $\frac{C}{n}=c$, где c_v и c — молярные теплоемкости изохорного и политропического процессов; тогда

$$c_v=c+\frac{R}{\lambda-1},\ \text{или}\ c_v-c=\frac{R}{\lambda-1}; \tag{10-65}$$

отсюда

$$\lambda=\frac{R}{c_v-c}+1=\frac{c_p-c}{c_v-c}, \tag{10-66}$$

так как

$$R=c_p-c_v.$$

Наконец, $c_p:c_v=k$, и поэтому (10-65) дает:

$$c=c_v-\frac{R}{\lambda-1}=\frac{\lambda-k}{\lambda-1}c_v. \tag{10-67}$$

Зависимости (10-65) — (10-67) приводят к следующим заключениям:

а) Так как R и λ — постоянные, то разность c_v-c также постоянна (c — теплоемкость политропического процесса); при $c_v=\text{const}$ и $c=\text{const}$; если же c_v — функция температуры, т. е. $c_v=f(t)$, то $c=f(t)-a$, где $a=c_v-c=\text{const}$.

б) При $c_v=\text{const}$ каждому значению λ соответствует одно значение c, и наоборот.

в) Если c_v постоянна, то отношение $k=c_p:c_v$ и теплоемкость c также постоянны; в частности, может быть $c=0=$

$=$const; тогда $\lambda=c_p:c_v=k=$const, т. е. уравнение политропы станет уравнением адиабаты и, таким образом, политропический процесс оказывается адиабатическим.

Когда $c_v=f(t)$, то теплоемкость c также функция температуры; следовательно, c может обратиться в нуль только при одной какой-нибудь температуре и только при этой температуре $\lambda=c_p:c_v=k$. Но при переменной теплоемкости c_v (см. вывод уравнения адиабаты, § 10-5) уравнение $pV^k=$const не является уравнением адиабаты.

Отсюда ясно, что обратимый адиабатический процесс является частным случаем ($\lambda=k$) политропического процесса только тогда, если теплоемкость c_v постоянна.

3°. Уравнения (10-61) политропы переводятся одно в другое посредством тех же преобразований, что и уравнения обратимой адиабаты.

10-10. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТРОПИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1°. Политропа, смотря по значению показателя λ, может оказаться адиабатой, изотермой, изохорой, изобарой. Поэтому взамен раздельного изучения свойств обратимых адиабатических, изотермических, изохорных и изобарных процессов целесообразно изучить общие свойства политропических процессов. По (10-64) и (10-65) имеем:

$$DW_e=\frac{nR}{\lambda-1}\,dt=n(c_v-c)\,dt, \tag{10-68}$$

где $c_v-c=$const независимо от того, постоянна c_v или нет. Поэтому в любом политропическом процессе, в котором начальная и конечная температуры идеального газа равны t_1 и t_2, внешняя работа

$$W_{e12}=\frac{nR}{\lambda-1}(t_2-t_1)=n(c_v-c)(t_2-t_1). \tag{10-69}$$

По (10-64) $DQ=ncdt$; если при этом $c=$const, то

$$Q_{12}=nc(t_2-t_1). \tag{10-70}$$

Если же c — функция температуры, то

$$Q_{12}=\int_{t_1}^{t_2}ncdt \tag{10-70'}$$

— функция t_1, t_2 и числа граммолей n. Таким образом, при $c_v=$ $=$ const (и, следовательно, $c=$const)

$$\frac{W_{e12}}{Q_{12}}=\frac{c_v-c}{c}=\text{const}. \tag{10-71}$$

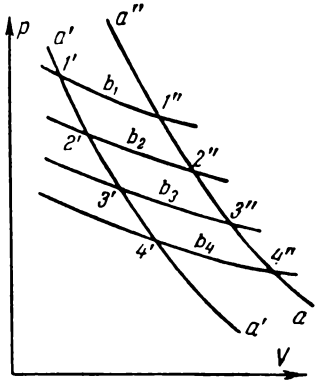
Если же $c_v=f(t)$ (следовательно, $c=c_v-a$, где $a=\text{const}$), то

$$\frac{DW_e}{DQ}=\frac{c_v-c}{c}=\frac{a}{c_v-a}. \qquad (10\text{-}71')$$

Так, например, при $\lambda=0$ из (10-65) и (10-69) имеем: $c=c_v-\frac{R}{-1}=$ $=c_v+R=c_p$; $W_{e12}=-nR(t_2-t_1)$; $\frac{W_{e12}}{Q_{12}}=\frac{nR}{c_p}$; следовательно, W_{e12} и Q_{12} противоположны по знаку. Все это так и должно быть, так как при $\lambda=0$ политропический процесс в идеальном газе становится изобарным и t и V возрастают одновременно, так что если $Q_{12}>0$, то $W_{e12}<0$.

Выведенные здесь зависимости (10-68) — (10-70) неприменимы к изотермическому процессу в идеальных газах, так как при этом $t=$ $=\text{const}$, а DW_e и DQ отличны от нуля.

Однако мы знаем, что в этом случае $\frac{W_{e12}}{Q_{12}}=-1$; тот же результат получается из (10-71), так как в изотермическом процессе $c=\pm\infty$, и поэтому в (10-71) $\frac{c_v-c}{c}=-1$.



Фиг. 10-7.

2°. Рассмотрим одно из уравнений политропы, например, $pV^{\lambda}=E$.

Две политропы могут отличаться друг от друга показателем λ или постоянной E. Совокупность политроп, имеющих один и тот же показатель λ, называется семейством политроп. Политропы одного семейства отличаются одна от другой константой E и не пересекаются. Так, например, все изобары ($p=p_1=E_1'=$ $=\text{const}$; $p=p_2=E_2=\text{const}$ и т. д.) образуют семейство политроп, показатель которых $\lambda=0$.

На диаграмме $p-V$ ни две изобары, ни две изотермы не пересекаются.

Политропы двух различных семейств пересекаются. Так, всякая изобара пересекается со всякой изотермой и т. д.

Пусть (фиг. 10-7) линии $b_1, b_2, \ldots, b_n$ образуют семейство политроп с показателем λ_b, а линии a', a'' относятся к другому семейству политроп, показатель которых λ_a; a' и a'' пересекаются с b_1 в точках $1'$ и $1''$; с политропой b_2 линии a' и a'' пересекаются в точках $2'$ и $2''$.

Величины, относящиеся к каждой точке пересечения, имеют индексы этой точки.

Так, например, T_1'', V_1'', p_1'' означают абсолютную температуру, объем и давление в точке $1''$.

Докажем, что при $c_v = \text{const}$

$$T_1'' : T_1' = T_2'' : T_2' = \ldots = T_n'' : T_n' ; \tag{10-72}$$

$$V_1'' : V_1' = V_2'' : V_2' = \ldots = V_n'' : V_n' ; \tag{10-73}$$

$$p_1'' : p_1' = p_2'' : p_2' = \ldots = p_n'' : p_n' \tag{10-74}$$

Теоремы (10-73) и (10-74) выводятся непосредственно из (10-72).

Доказательство (10-72) основано на теореме (10-59) и на том, что теплоемкости политроп, принадлежащих различным семействам, различны.

Рассмотрим цикл $1'1''2''2'1'$, совершаемый идеальным газом и состоящий из двух политропических процессов $1'1''$, $2''2'$, имеющих показатель λ_b, и двух других политропических процессов $1''2''$ и $2'1'$, показатель которых λ_a

Согласно теореме (10-59) $\oint \frac{DQ}{T} = 0$, где

$$\oint \frac{DQ}{T} = \int_{1'}^{1''} \frac{DQ}{T} + \int_{1''}^{2''} \frac{DQ}{T} + \int_{2''}^{2'} \frac{DQ}{T} + \int_{2'}^{1'} \frac{DQ}{T} \tag{10-75}$$

Согласно условию (10-66) при $C_v = \text{const}$ постоянна теплоемкость C любой политропы. Обозначив теплоемкости политроп семейств a и b соответственно через C_a и C_b, имеем на основании (10-67):

$$C_a \neq C_b, \text{ так как } \lambda_a \neq \lambda_b ; \; C_a = \text{const}; \; C_b = \text{const}.$$

Интегралы правой части (10-75) вычисляются легко. Например, в процессе $1'1''$ $C = C_b$, $DQ = C_b dt$, и поэтому

$$\int_{1'}^{1''} \frac{DQ}{T} = C_b \ln\left(\frac{T_1''}{T_1'}\right).$$

Таким же образом определяются остальные интегралы:

$$\int_{1''}^{2''} \frac{DQ}{T} = C_a \ln\left(\frac{T_2''}{T_1''}\right); \quad \int_{2''}^{2'} \frac{DQ}{T} = C_b \ln\frac{T_2'}{T_2''}; \quad \int_{2'}^{1'} \frac{DQ}{T} = C_a \ln\left(\frac{T_1'}{T_2'}\right).$$

На основании (10-59) и (10-75)

$$C_b \ln \frac{T_1''}{T_1'} + C_a \ln \frac{T_2''}{T_1''} + C_b \ln \left(\frac{T_2'}{T_2''}\right) + C_b \ln \left(\frac{T_1'}{T_2'}\right) = 0,$$

или

$$C_a \ln \frac{T_2'' T_1'}{T_1'' T_2'} + C_b \ln \frac{T_1'' T_2'}{T_1' T_2''} = 0.$$

Обратим внимание на дроби, стоящие под знаком ln: их произведение равно единице; поэтому последнее равенство принимает вид:

$$(C_a - C_b) \ln \frac{T_2'' T_1'}{T_1'' T_2'} = 0.$$

Здесь $C_a \neq C_b$; значит, $\ln \frac{T_2'' T_1'}{T_1'' T_2'} = 0$ и, следовательно,

$$\frac{T_2'' T_1'}{T_1'' T_2'} = 1. \tag{10-76}$$

Это равенство может быть переписано двояко:

в виде

$$T_1'' : T_1' = T_2'' : T_2' \tag{10-72}$$

и в виде

$$T_1'' : T_2'' = T_1' : T_2', \tag{10-72'}$$

эквивалентном (10-72).

3°. Из последних двух соотношений получаются (10-73) и (10-74).

В самом деле, точки *1'* и *1''* принадлежат политропе b_1, поэтому на основании (10-61)

$$T_1' V_1'^{\lambda-1} = T_1'' V_1''^{\lambda-1}$$

Точки же *2'* и *2''* принадлежат политропе b_2; следовательно,

$$T_2' V_2'^{\lambda-1} = T_2'' V_2''^{\lambda-1}$$

Разделив первое равенство на второе и приняв во внимание (10-72'), получим:

$$\left(\frac{V_1'}{V_2'}\right)^{\lambda-1} = \left(\frac{V_1''}{V_2''}\right)^{\lambda-1}$$

или

$$V_1' : V_2' = V_1'' : V_2''$$

что и требовалось доказать. Таким же способом получается и (10-74).

4°. Обозначим через W_{e1} и W_{e2} внешние работы политропических обратимых процессов *1'1''* и *2'2''* (фиг. 10-7):

$$W_{e1}=(C_v-C_b)(t_1''-t_1')=(C_v-C_b)(T_1''-T_1');$$
$$W_{e2}=(C_v-C_b)(T_2''-T_2').$$

Поэтому

$$W_{e1}:W_{e2}=(T_1''-T_1'):(T_2''-T_2').$$

Правую часть этого равенства можно преобразовать.

Действительно, по уравнению (10-72′)

$$T_1'':T_2''=T_1':T_2',$$

поэтому

$$(T_1''-T_1'):(T_2''-T_2')=T_1'':T_2''=T_1':T_2'. \qquad (10\text{-}77)$$

Наконец, обозначим через T_1 и T_2 абсолютные температуры точек пересечения политроп b_1 и b_2 (фиг. 10-7) какой-либо политропой семейства a. Тогда по доказанному

$$T_1'':T_2''=T_1':T_2'=T_1:T_2. \qquad (10\text{-}78)$$

Таким образом, имея в виду (10-77), можем написать:

$$W_{e1}:W_{e2}=T_1'':T_2''=T_1':T_2'=T_1:T_2, \qquad (10\text{-}79)$$

или

$$W_{e1}:T_1'=W_{e2}:T_2'. \qquad (10\text{-}80)$$

[10-Л]. В обратимых процессах *1'1''* и *2'2''*, совершающихся по двум политропам (b_1 и b_2) семейства b, заключенным между двумя политропами семейства a, отношение внешних работ равно отношению абсолютных температур в точках пересечения политроп b_1 и b_2 какой-либо политропой семейства a.

Иначе:

На обратимых политропах семейства b, заключенных между политропами семейства a, внешняя работа пропорциональна абсолютной температуре начального состояния.

Из (10-78) видно, что вместо начальной можно взять конечную температуру или же температуру точки пересечения рассматриваемой политропы с одной из политроп семейства a.

Справедливость теоремы [10-Л] нисколько не зависит от того, постоянна ли теплоемкость C политропы или она является функцией температуры.

Аналогичные зависимости существуют и между теплотами политропических процессов, но только в том случае, если их теплоемкость постоянна.

В самом деле, пусть $C = \text{const}$; тогда, обозначив через Q_1 и Q_2 теплоты процессов $1'1''$ и $2'2''$ (фиг. 10-7), имеем согласно (10-70):

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= C\,(t_1'' - t_1') = C\,(T_1'' - T_1'); \\ Q_2 &= C\,(T_2'' - T_2'). \end{aligned}\right\} \tag{10-81}$$

Отсюда, пользуясь (10-77) и (10-78), находим:

$$Q_1 : Q_2 = T_1'' : T_2'' = T_1' : T_2' = T_1 : T_2, \tag{10-82}$$

или

$$Q_1 : T_1' = Q_2 : T_2' \tag{10-83}$$

Обратим внимание на то, что в частном случае, когда политропой $1'1''$ является изотерма, теплота Q_1 не может быть выражена равенством (10-81), так как $T_1'' = T_1'$ и $C = \infty$.

Для обратимых изотерм $1'1''$ и $2'2''$ идеального газа по § 10-2

$$Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1''}{V_1'}\right); \quad Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_2''}{V_2'}\right).$$

Приняв во внимание (10-73), замечаем, что (10-82) и (10-83) остаются справедливыми и тогда, когда политропами $1'1''$, $2'2''$ семейства b являются изотермы.

Таким образом, и отношение внешних работ $W_{e1} : W_{e2}$ и отношение теплот $Q_1 : Q_2$ в (10-79) и (10-82) не зависят от показателя λ семейства политроп.

ЗАДАЧИ

10-1. Показать, что при изобарном изменении объема идеального газа, теплоемкость C_v которого постоянна, приращение внутренней энергии пропорционально работе давления.

10-2. Определить производную $\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right]_t$ в случае идеального газа; показать:

а) что численное значение этой производной одно и то же во всех точках изотермы;

б) что оно равно $\frac{1}{k-1}$, если теплоемкость c_v идеального газа постоянна ($k = c_p \; c_v$).

10-3. В идеальном газе, начальные температура, давление и объем которого t_1, p_1 и V_1, повышение давления на Δp производится тремя различными способами: изотермически, обратимо-адиабатно и изохорно.

Считая теплоемкость C_v постоянной, выразить приращения внутренней энергии в этих процессах посредством начального и конечного давлений (p_1 и $p = p_1 + \Delta p$).

10-4. Определить приращение внутренней энергии ненасыщенного водяного пара при изобарном повышении температуры от 100 до 600° С, приняв для теплоемкости c_p формулу $c_p = a + bt + \gamma t^2$, где $a = 8{,}62$; $b = 0{,}002$; $\gamma = 7{,}2 \cdot 10^9$ *кал/град·моль*, и рассматривая ненасыщенный водяной пар как идеальный газ.

10-5. Для азота $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = 0{,}0047$ при $p = 1$ *ат* и $t = 0°$ С, а средний коэффициент объемного расширения между 0 и 100° С $\alpha_{0,100} = 36{,}604 \cdot 10^{-7} + 167 \cdot 10^{-7} p$.

По этим данным определить приближенное значение производной $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ и отклонение разности $c_p - c_v$ от газовой константы R.

10-6. Показать, что в случае идеального газа, теплоемкость C_v которого постоянна, при изохорном изменении давления приращение внутренней энергии пропорционально объему и приращению давления. (Сопоставить с задачей 10-1.)

10-7. В цилиндре, емкость которого $2V_0$ постоянна, содержится некоторое количество идеального газа. Диафрагма, могущая скользить без трения внутри цилиндра, делит газ на части 1 и 2, массы которых одинаковы. Одно основание цилиндра диатермично, а диафрагма, боковая поверхность и второе основание — адиабатны.

В начальном состоянии объем, давление и температура каждой части V_0, p_0, t_0.

Подводя (через диатермичное основание) теплоту к части 1, изменяют состояния обеих частей газа, причем в конце процесса давление части 2 достигает значения $p_2 = \sigma p_0$, где σ — некоторый положительный коэффициент.

Определить объем и температуру (V_2 и t_2) части 2 в конце процесса, работу W_2 давления газа в этой части, давление p_1 в части 1 и подведенное к этой части количество тепла.

Указание. В части 2 происходит адиабатический процесс, поэтому, считая C_v постоянной, зная p_2 и $k = C_p : C_v$, можно определить V_2, t_2, и W_2. Ввиду отсутствия трения между диафрагмой и стенками цилиндра давления в обеих частях одинаковы; общий объем ($2V_0$) обеих частей постоянен. По этим данным можно определить t_1. Наконец, пользуясь первым началом и применив (10-15) к каждой части, можно определить количество тепла, подведенное к части 1.

10-8. В идеальном газе совершается цикл *1231*, в котором *12* — процесс „расширения в пустоту", *23* — обратимое изобарное сжатие, а *31* — изохорное повышение давления.

Считая C_v функцией температуры, вычислить $\oint DQ, \oint DW_e$ и показать, что $Q + W_e = 0$.

10-9. Сосуд B, стенки которого адиабатны, разбит адиабатными диафрагмами на части $B_1, B_2, \ldots, B_k$, объемы которых $V_1, V_2, \ldots, V_k$. Во всех частях содержится один и тот же идеальный газ, температура и давление которого t_1, $p_1 - вB_1$; $t_2, p_2 - вB_2$ и т. д.

Определить температуру и давление, которые установятся в сосуде по дуалении всех диафрагм.

10-10. Пользуясь тем, что изменение, вызванное изохорным процессом, можно осуществить посредством последовательности изобарного и изотермического процессов, и опираясь на первое начало, доказать, что в случае идеальных газов

$$L_p = L_v + RT\Delta n.$$

Здесь L_v — скрытая теплота реакции в смеси идеальных газов при V=const; L_p — скрытая теплота той же реакции при p = const; Δn— изменение общего числа граммолей, вызванное реакцией.

В задачах 10-11 — 10-17 „источник τ" означает источник тепла, температура которого равна τ. Если в источниках τ' и τ'' температура τ' больше температуры τ'', то мы ради краткости будем называть источник τ' горячим, а τ'' — холодным. Тепло, полученное источником τ' от системы или другого источника, обозначим λ'. При тепловом общении источников τ' и τ'' имеет место равенство $\lambda' + \lambda'' = 0$, причем если $\tau' > \tau''$, то $\lambda' < 0$; $\lambda'' > 0$. При тепловом общении источника τ' с системой, совершающей процесс a, $\lambda'_a + Q_a = 0$.

10-11. Располагая двумя источниками: горячим τ' и холодным τ'' (т. е. $\tau' > \tau''$), мы можем установить между ними тепловое общение; при этом тепло будет переходить от горячего источника, к холодному, т. е.

$$\lambda'_a + \lambda''_a = 0;\ \lambda'_a < 0;\ \lambda''_a > 0.$$

Устанавливая тепловое общение сначала между τ' и системой, являющейся идеальным газом, а затем между τ'' и этой системой, осуществить в системе обратимый цикл Карно *12341*, в котором температуры верхней и нижней изотерм T_1 и T_3 соответственно равны $T_1 = \tau'$; $T_3 = \tau''$ (следовательно, $T_1 > T_3$), а скрытые теплоты Q_{12} и Q_{34} удовлетворяют условиям $Q_{12} + \lambda'_a = 0$; $Q_{34} + \lambda''_a = 0$, причем

$$Q_{12} > 0;\ \lambda'_a < 0;\ Q_{34} < 0;\ \lambda''_a > 0.$$

За этот цикл внешняя работа W_{ea} будет отрицательной.

Считая, что в процессе a и цикле α источник τ' отдает одинаковые количества тепла, т. е. $\lambda'_a = \lambda'_\alpha < 0$, определить разность теплот λ''_a и λ''_α и ту (отрицательную) внешнюю работу, которую мы теряем в процессе a непосредственного перехода тепла от τ' к τ''.

10-12. Пусть в течение последовательности процессов a, $б$, $в$... источник τ получает (положительные или отрицательные) количества тепла λ_a, $\lambda_б$, $\lambda_в$...

Если сумма $\lambda_a + \lambda_б + \lambda_в + \ldots = 0$, то будем источник считать „неиспользованным". Если эта сумма отлична от нуля, — источник использован.

Помня, что теплота сама собой переходит от горячего тела к холодному, доказать, что:

всегда возможна такая последовательность процессов, в результате которой используется только один источник, внешняя работа положительна, система возвращается к начальному состоянию, а использованный источник получает положительное количество тепла.

10-13. Доказать, что:

если бы был возможен непосредственный переход тепла от холодного тела к горячему, то была бы возможна и такая последовательность процессов, в результате которой используется только один источник, внешняя работа отрицательна, система возвращается к своему начальному состоянию, а использованный источник получает отрицательное количество тепла (равное внешней работе).

10-14. Рассмотреть следующие циклы, осуществляемые идеальным газом:

а) *1a2* — процесс расширения в пустоту; роцесс *2b1* — обратимое изотермическое сжатие;

б) *12* — обратимо-адиабатическое расширение; *23* — изохорное увеличение давления (и температуры); *31* — обратимое изотермическое сжатие.

Показать, что: в цикле „а" используется один источник, получающий от системы положительное тепло, а внешняя работа положительна (и равна теплу, получаемому источником); в цикле „б" тоже может быть использован только один источник, причем тепло, получаемое им от системы, положительно и внешняя работа тоже положительна (и равна теплу, получаемому источником).

10-15. В предыдущей задаче даны примеры циклов, в которых внешняя работа положительна, а использованный источник получает положительное тепло.

Показать, что после всякого цикла α, в котором $W_{e\alpha} > 0$ и использован один источник τ' (причем $\lambda'_\alpha > 0$), можно осуществить такой обратимый цикл Карно в идеальном газе, чтобы в результате циклов α и Карно внешняя работа оказалась равной нулю и холодный источник τ'' получил столько тепла, сколько потерял горячий источник (т. е. последовательность этих циклов сводится к переходу тепла от горячего источника к холодному, имеющему место при тепловом общении этих источников).

10-16. Опираясь на результаты двух предыдущих задач, показать, что после процесса расширения в пустоту a можно осуществить ряд таких обратимых процессов $б$, чтобы в результате a и $б$ внешняя работа оказалась равной нулю, система вернулась к своему начальному состоянию, а из двух использованных источников холодный получил столько тепла, сколько потерял горячий.

10-17. В эксперименте Джоуля по определению механического эквивалента теплоты при опускании груза нужно отводить тепло от жидкости, для того чтобы состояние последней оставалось неизменным. Пусть отводимое тепло получает источник τ'. (Назвав процесс опускания груза процессом a, имеем: $W_{ea} = Ph$; $\lambda'_a = W_{ea}$.)

Показать, что после процесса a можно осуществить такой обратимый цикл α Карно в идеальном газе, чтобы в результате a и α внешняя работа оказалась равной нулю, системы (жидкость и идеальный газ) оказались в своих начальных состояниях, а из двух использованных источников τ' и τ'' холодный получил столько тепла, сколько потерял горячий. (В эксперименте Джоуля при опускании груза в жидкости вращается валик с лопатками, а это вызывает трение жидкости о лопатки и частиц жидкости друг о друга. Таким образом, полученный результат можно формулировать так: трение сводится к переходу тепла от горячего тела к холодному.)

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

НАИБОЛЕЕ ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА. ТЕОРИЯ ТЕЧЕНИЯ

11-1. НАИБОЛЕЕ ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА

1°. Частицы, образующие систему, находятся в непрестанном движении: сталкиваются, отскакивают с резко изменившимися скоростями, ударяются о стенки сосуда...

При наличии беспорядочного движения частиц система как целое может быть в состоянии движения или оказаться в состоянии покоя.

Движение частиц системы, находящейся в покое, будем называть тепловым (термическим).

Действительное движение каждой частицы системы, обладающей внешним движением, складывается из термического и внешнего движений.

2°. Количество движения и момент количества движения системы, в которой происходит только термическое движение, всегда равны нулю. Это следует из беспорядочности движения частиц и из того, что их число очень велико. Действительно, если какая-либо частица, масса которой m, имеет скорость [1] $\bar{w}$, то всегда найдется частица той же массы m, движущаяся со скоростью $-\bar{w}$. Ввиду этого сумма $\Sigma m\bar{w}$, являющаяся количеством движения системы, должна быть равна нулю. Аналогично, если момент количества движения какой-нибудь частицы равен $\bar{\mu}$, то всегда найдется другая частица, момент количества движения которой равен $-\bar{\mu}$. Поэтому сумма $\Sigma\bar{\mu}$, представляющая собой момент количества движения всей системы, будет равна нулю.

Весьма существенно, что равенство нулю сумм $\Sigma m\bar{w}$ и $\Sigma\bar{\mu}$ справедливо в отношении не только всей системы, но и каждой ее небольшой части, если только число частиц, заключенных в ней, достаточно велико.

Рассмотрим теперь системы, не находящиеся в покое. Пусть, например, газ движется по трубе или цилиндр, в который заключен газ, придет в поступательное движение со скоростью $\bar{w}_n$. Ясно, что в этом случае к скорости w термического движения каждой частицы прибавится скорость $\bar{w}_n$ поступательного движения цилиндра; вследствие этого количество движения всей системы будет не нуль, а $(\Sigma m)\bar{w}_n$, где Σm — масса всего газа.

3°. Пусть $\bar{w}_i$ — скорость i-той частицы во внешнем движении, а m_i — ее масса. Тогда

$$T=\frac{\Sigma m_i\cdot w_i^2}{2} \tag{11-1}$$

представляет собой живую силу системы во внешнем движении.

До сих пор мы применяли первое начало только к системам, внешней кинетической энергией которых можно было пренебречь. В тех случаях, когда внешняя кинетическая энергия не пренебрежимо мала и может изменяться, первое начало термодинамики пишут так:

$$dT+dU=DQ+DW_e. \tag{11-2}$$

[1] В § 11-1 — 11-4 чертой над буквами отмечается векторный характер величин.

Здесь $T+U$ — сумма внешней кинетической и внутренней энергии системы — представляет собой полную энергию системы, а

$$dT+dU=d(T+U)$$

представляет собой приращение полной энергии системы.

Следовательно, (11-2) означает, что

[11-А]. Приращение полной энергии системы равно сумме внешней работы и извне полученного тепла.

Если внешняя кинетическая энергия T постоянна или, в частности, неизменно равна нулю, то $dT=0$ и (11-2) переходит в обычное выражение первого начала:

$$dU=DQ+DW_e, \tag{11-3}$$

которым мы до сих пор пользовались.

В случае конечного процесса, переводящего систему из состояния *1* в состояние *2*, (11-2) примет вид:

$$(U_2+T_2)-(U_1+T_1)=Q_{12}+W_{e12}. \tag{11-4}$$

Каждое из равенств (11-2) или (11-4) является наиболее общим выражением первого начала и применимо ко всем без исключения случаям.

11-2. СТАЦИОНАРНОЕ ТЕЧЕНИЕ

1°. Рассмотрим течение какой-либо среды (газ, жидкость, смесь жидкость — пар и т. п.) по закрытому каналу, контур поперечного сечения которого предполагается произвольным и может изменяться как угодно в направлении течения.

Течение — это внешнее движение; при его исследовании мы совершенно отвлекаемся от теплового (молекулярного) движения и, говоря о скорости какой-нибудь точки текущей системы, имеем в виду только скорость течения. Экспериментами установлено, что в различных точках одного и того же сечения скорость течения неодинакова. Непосредственно у стенок канала эта скорость равна нулю или очень мала; по мере удаления от стенок скорость возрастает (фиг. 11-1).

Примем несколько упрощающих допущений:

а) Будем считать, что скорость во всех точках поперечного сечения одинакова и может изменяться только при переходе от одного сечения канала к другому.

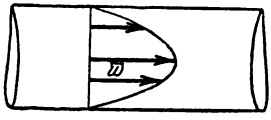
б) Будем пренебрегать влиянием силы тяжести; это вполне правильно, когда канал горизонтален или плотность текущей среды мала (газ, пар); это допустимо, если влияние давления значительно больше влияния силы тяжести.

в) Предположим, что внутренняя поверхность канала настолько гладка и вязкость текущей системы настолько мала, что трением о стенки и внутренним трением системы можно пренебречь.

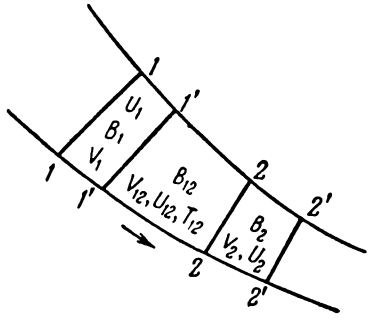
г) Допустим, что при отсутствии трения можно считать течение обратимым даже тогда, когда скорости течения значительны.

2°. С понятием стационарного движения мы познакомились в теории дросселирования. Но при дросселировании скорости принимаются пренебрежимо малыми, а при течении они могут достигать весьма больших значений; поэтому здесь нужно дать более общее определение стационарности.

Стационарным называется такое течение, при котором в каждой точке канала скорость течения, давления, температуры и все удельные величины постоянны, т. е. не зависят от времени; каждая из этих величин может изменяться при переходе от одной точки канала к другой.



Фиг. 11-1.



Фиг. 11-2.

Пусть части B_1 и B_2 текущей системы (фиг. 11-2) имеют равные массы и в момент t_1 занимают положения *1-1'* и *2-2'*. Если течение совершается в направлении $B_1 \rightarrow B_2$, то часть B_1, перемещаясь и деформируясь, достигнет в некоторый последующий момент t_2 участка *2-2'* канала. При стационарном течении состояние части B_1 системы в момент t_2, когда B_1 занимает участок *2-2'* канала, ничем не отличается от состояния части B_2 в момент t_1.

3°. В канале, наполненном текущим веществом, мысленно выделим среднюю часть, заключенную в момент t между сечениями *1* и *2* (фиг. 11-2), и будем рассматривать ее как систему. Так как система течет, то она будет перемещаться и деформироваться и в некоторый последующий момент t' окажется расположенной между сечениями *1'* и *2'*. Обозначим участки между поперечными сечениями *1*, *1'*; *1'*, *2*; *2*, *2'* соответственно через B_1, B_{12} и B_2. Ясно, что в момент t система состоит из частей B_1 и B_{12}, а в момент t' — из частей B_{12} и B_2, причем часть B_{12} — общая.

Массы частей B_1, B_{12}, B_2 будем обозначать соответственно через m_1, m_{12}, m_2. Так как тепловое движение не принимается

в расчет, то нужно считать, что система состоит из одних и тех же частиц и ее масса неизменна. По определению стационарности масса части B_{12} также неизменна. Таким образом

$$m_1 + m_{12} = m_{12} + m_2, \tag{11-5}$$

т. е.

$$m_1 = m_2.$$

Частицы, которые в момент t были между сечениями *1* и *2*, окажутся в момент t' между сечениями *1'* и *2'*; поэтому m_1 — это масса того количества вещества, которое протекло через сечение *1* в промежуток $t' - t$ времени, а m_2 — масса количества, протекшего через сечение *2* за тот же промежуток времени.

11-3. „РАСХОД", „УРАВНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОСТИ"

1°. Масса (или вес) количества вещества, протекшего через некоторое сечение канала в единицу времени, называется расходом в этом сечении.

При стационарном течении расход в данном сечении не должен зависеть от времени. Поэтому, обозначив расход через $\dot{m}$, имеем:

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{\Delta m}{\Delta t}, \tag{11-6}$$

где dm — масса элементарного количества вещества, протекшего через рассматриваемое сечение за время dt;
Δm — масса конечного количества, протекшего за конечный промежуток времени Δt.

Рассмотрим расходы $\dot{m}_1$ и $\dot{m}_2$ в сечениях *1* и *2* (фиг. 11-2). По обозначениям § 11-2,3° m_1 и m_2 — массы количеств, протекших через сечения *1* и *2* за время $t' - t$; поэтому

$$\dot{m}_1 = \frac{m_1}{t' - t}; \quad \dot{m}_2 = \frac{m_2}{t' - t},$$

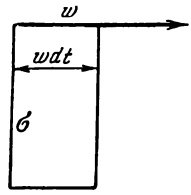
причем $m_1 = m_2$. Следовательно, $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$.

Ввиду произвольности выбора сечений *1* и *2* это равенство означает, что в стационарном течении расход во всех сечениях один и тот же. Это свойственно только стационарным течениям.

Пусть σ — площадь рассматриваемого сечения, а $\dot{m} = \frac{dm}{dt}$ — расход. Отношение $\mu = \frac{\dot{m}}{\sigma} = \frac{1}{\sigma}\frac{dm}{dt}$ равно расходу через единицу площади поперечного сечения и называется удельным расходом. При переменном сечении канала удельный расход в стационарном течении меняется от сечения к сечению.

2°. Пусть μ, v и w — удельный расход, удельный объем и скорость течения в рассматриваемом сечении, площадь которого σ (фиг. 11-3).

Частица, находившаяся в момент t в этом сечении, пройдет за время dt путь wdt и все частицы, протекшие за время dt через это сечение, будут находиться в бесконечно малом цилиндре, высота, площадь основания и объем которого wdt; σ; $dV = \sigma w dt$.



Фиг. 11-3.

Пусть масса вещества в этом объеме равна dm, а его удельный объем в рассматриваемом сечении v; тогда $dV = vdm$ и, таким образом,

$$dV = \sigma w dt = v dm.$$

Разделив на dt, находим:

$$\frac{dV}{dt} = mv = \sigma w, \quad \frac{\dot{m}}{\sigma} = \frac{w}{v} \tag{11-7}$$

Каждое из равенств (11-7) называется уравнением непрерывности.

11-4. ОСНОВНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Основное уравнение теории течения проще всего получить из теоремы динамики: „Произведение ускорения $\bar{a}_c$ центра масс системы на ее массу равно векторной сумме $\bar{F}$ всех внешних сил ($m\bar{a}_c = \bar{F}$).

Обозначив через a_{cl} и F_l проекции $\bar{a}_c$ и $\bar{F}$ на ось OL канала, имеем:

$$ma_{cl} = F_l \tag{11-8}$$

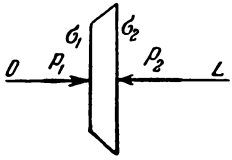
Осью канала называют геометрическое место центров его поперечных сечений; если ось — кривая линия, то за OL принимают касательную к ней в рассматриваемом сечении.

Согласно § 11-2,1° „б“ и „в“ пренебрегаем силой тяжести и считаем стенки канала гладкими, т. е. что внешнего трения нет. Таким образом, F_l является проекцией только сил внешнего давления.

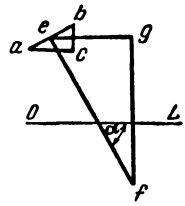
Применим (11-8) к части текущей среды (фиг. 11-4), заключенной между сечениями *1* и *2* канала, нормальными к его оси и находящимися на бесконечно малом расстоянии dl друг от друга. Обозначим площади этих сечений и внешние давления на них σ_1, σ_2 и p_1, p_2; ввиду бесконечной малости расстояния между сечениями $\sigma_2 = \sigma_1 + d\sigma$, $p_2 = p_1 + dp$. Проекции сил, образуемых давлениями p_1 и p_2, будут:

$$F_{1l} = \sigma_1 p_1; \quad F_{2l} = -\sigma_2 p_2 = -(\sigma_1 + d\sigma)(p_1 + dp).$$

Нам следует еще учесть силу $F_б$, образуемую давлением p' боковой поверхности канала. Для вычисления проекции $F_{бl}$ этой силы представим себе боковую поверхность канала раз-



Фиг. 11-4.



Фиг. 11-5.

битой на бесконечно узкие полоски, поверхности которых $d\sigma_б$. От нормального давления этой полоски возникает сила $d\overline{F}_б$, проекция которой

$$dF_{бl} = d\sigma_б (p' \cos\alpha) = p' (d_{\sigma б} \cos\alpha),$$

где (фиг. 11-5) $d\sigma_б \cos\alpha$ равна проекции $d\sigma_б$ на плоскость ω, параллельную сечениям *1* и *2*.

На фиг. 11-5 *ab* и *ef* изображают соответственно $d\sigma_б$ и p'; $\frac{bc}{ab} = \frac{eg}{ef} = \cos\alpha$; $bc \cdot ef = ab \cdot eg$. Так как p' на всех полосках одинаково, то

$$F_{бl} = \int dF_{бl} = p' \int d\sigma_б \cos\alpha,$$

причем интегрирование производится по всей боковой поверхности, и поэтому $\int d\sigma_б \cos\alpha$ равен проекции всей боковой поверхности на ω, т. е. равен

$$\sigma_2 - \sigma_1 = d\sigma.$$

Очевидно,

$$p_1 < p' < p_2, \text{ т. е. } p' = p_1 + kdp, \text{ где } 0 < k < 1;$$

следовательно,

$$F_{бl} = p' d\sigma = (p_1 + kdp)\, d\sigma.$$

Итак,

$$F_l = F_{1l} + F_{2l} + F_{бl} = \sigma_1 p_1 - (\sigma_1 + d\sigma)(p_1 + dp) + (p_1 + kdp)\, d\sigma;$$

ограничиваясь членами первого порядка малости, получаем из (11-8) окончательно:

$$ma_{cl} = -\sigma_1 dp.$$

Чтобы определить произведение ma_{cl}, заметим, что если ρ — плотность, а V — объем всей части канала между сечениями *1* и *2*, то $m=\rho V$ и $V=\sigma_1 dl$ с точностью до бесконечно малых величин второго порядка и выше. Теперь имеем:

$$\rho\sigma_1 a_{cl}dl=-\sigma_1 dp, \text{ или } a_{cl}dl=-vdp;$$

так как

$$\rho\frac{V}{m}=\rho v=1,$$

то

$$\frac{1}{\rho}=v.$$

Согласно другой теореме механики, если w_l — проекция скорости течения на ось OL, то $a_{cl}dl=\frac{dw_l^2}{2}$ Но скорость w течения параллельна оси OL, т. е. $w_l=w$, и окончательно:

$$\frac{dw^2}{2}=-vdp, \text{ или } wdw=-vdp. \tag{11-9}$$

Это и есть основное уравнение теории течения. Здесь w — скорость течения в сечении, в котором давление p, а dw и dp — элементарные изменения скорости течения и давления при переходе от этого сечения к другому, бесконечно близкому. Согласно § 11-2 течение в отсутствие трения считается обратимым.

Таким образом, (11-9) относится к любому обратимому стационарному течению.

В последующем будем рассматривать только адиабатное течение; в этом случае по (6-59)

$$d_s h=vd_s p. \tag{11-10}$$

Кроме того, обозначив через τ кинетическую энергию единицы массы, имеем:

$$\tau=\frac{w^2}{2}; \quad d\tau=wdw. \tag{11-11}$$

Итак, основное уравнение (11-9) обратимо-адиабатного стационарного течения (индекс s) может быть записано в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} d_s\frac{w^2}{2}=d_s\tau=wd_s w=-vd_s p=-d_s h;\\ d_s\tau+d_s h=0. \end{aligned}\right\} \tag{11-12}$$

(11-12) приводят к следующему заключению:

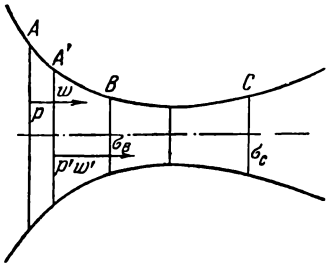
[11-Б]. Какова бы ни была природа текущей системы, в стационарном адиабатическом обратимом течении можно изменить скорость, только изменив давление. При переходе вдоль канала от одного сечения к другому приращения скорости и давления всегда имеют разные знаки.

Так, для того чтобы осуществить течение с постоянно возрастающей скоростью, необходимо, чтобы в направлении течения давление постоянно падало.

Если, наоборот, мы хотим добиться увеличения давления при течении, скорость течения должна уменьшаться.

11-5. ЗАМЕЧАНИЯ О ЗАВИСИМОСТЯХ (11-7) и (11-12)

1° Пусть стационарное течение происходит по каналу, изображенному на фиг 11-6. Возьмем два соседних сечения A и A'. В сечении A скорость, давление и площадь обозначим через w, p, σ; соответственные величины в сечении A' пусть будут w', p', σ'



Фиг. 11-6.

Положим $p' - p = \Delta p$; $w' - w = \Delta w$ и выберем соседние сечения A и A' так, чтобы разность Δp была небольшой.

Отношение $\frac{\Delta w}{\Delta p}$ показывает, какой была бы разность скоростей течения в двух сечениях, если бы разность давлений между ними равнялась единице.

При приближении сечения A' к A Δp уменьшается; в пределе, когда $\Delta p \to 0$,

$$\lim_{\Delta p \to 0} \frac{\Delta w}{\Delta p} = \frac{dw}{dp}$$

$$\frac{\Delta w}{\Delta p} = \frac{dw}{dp}$$

Эту производную легко определить для стационарного обратимого адиабатического течения из основной зависимости (11-9):

$$w dw = -v dp.$$

Действительно, отсюда и из (11-7) находим:

$$\frac{dw}{dp} = -\frac{v}{w} = -\frac{\sigma}{\dot{m}}. \qquad (11\text{-}13)$$

Это соотношение справедливо, если одновременно не удовлетворяются тождественно равенства $dw = 0$ и $dp = 0$, что может иметь место, например, в прямолинейном канале постоянного сечения.

Так как $\dot{m}$ постоянна, то из (11-13) следует, что производная $\frac{dw}{dp}$ отрицательна, прямо пропорциональна площади σ рассматриваемого сечения и больше ни от чего не зависит.

Таким образом, (11-13) приводит к следующим заключениям:

а) Всегда в сечении, площадь которого очень велика (в пределе $\sigma = \infty$), абсолютное значение производной $\frac{dw}{dp}$ очень велико (в пределе $\left|\frac{dw}{dp}\right| = \infty$).

При постоянном расходе и конечном значении v площадь σ очень велика, если скорость w очень мала ($w \approx 0$).

б) В сечении с минимальной площадью ($\sigma = \sigma_{мин}$) производная $\frac{dw}{dp}$ имеет минимальное абсолютное значение, и поэтому $\frac{d}{dp}\left|\frac{dw}{dp}\right| = 0$, или

$$\frac{d}{dp}\frac{dw}{dp} = \frac{d^2w}{dp^2} = 0 \text{ при } \sigma = \sigma_{мин}. \qquad (11\text{-}14)$$

Значит, линия $w = f(p)$ имеет в этом сечении точку перегиба.

в) Если в канале имеются сечения с одинаковыми площадями, то в этих сечениях производные $\frac{dw}{dp}$ должны быть равны. Например, на фиг. 11-6 площади сечений B и C одинаковы ($\sigma_B = \sigma_C$); следовательно,

$$\left(\frac{dw}{dp}\right)_B = \left(\frac{dw}{dp}\right)_C$$

Следствия „а“ и „б“ позволяют без вычислений составить себе правильное представление о линии $w = f(p)$ в ряде технически важных случаев.

2°. Из уравнения обратимой адиабаты идеального газа

$$pv^k = \text{const}$$

следует, что в обратимо-адиабатических процессах объем идеального газа является функцией давления. Исходя из единственности обратимой адиабаты (см. § 12-8), можно показать что этот результат справедлив для любой системы, зависящей от трех параметров. Таким образом, мы должны принять, что в обратимо-адиабатическом процессе объем и удельный объем любой такой системы зависят только от давления:

$$v = \omega(p). \tag{11-15}$$

Однако вид функции $\omega(p)$ известен только для идеального газа.

(11-15) и (11-9) приводят к следующей теореме:

[11-В]. Если в двух сечениях давления одинаковы, то при обратимо-адиабатическом стационарном течении скорости в этих сечениях тоже должны быть одинаковы.

В самом деле, по (11-9) и (11-15) для произвольных сечений A_1 и A_2 имеем:

$$\tau_2 - \tau_1 = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp = -\int_{p_1}^{p_2} \omega(p)\,dp.$$

Очевидно, при $p_1 = p_2$

$$\int_{p_1}^{p_2} \omega(p)\,dp = 0,$$

и поэтому

$$\tau_1 = \tau_2.$$

Но

$$\tau_1 = \frac{w_1^2}{2}; \quad \tau_2 = \frac{w_2^2}{2}$$

Таким образом, при $p_1 = p_2$ имеем:

$$\tau_1 = \tau_2; \quad w_1 = w_2.$$

Это и есть теорема [11-В].

Легко установить на основании этой теоремы, что равенство давлений, а следовательно, и скоростей может иметь место только в сечениях канала, имеющих одинаковые площади. В самом деле, соотношение $\dot{m}v = \sigma w$ можно переписать так: $\sigma = \frac{\dot{m}v}{w}$. Следовательно,

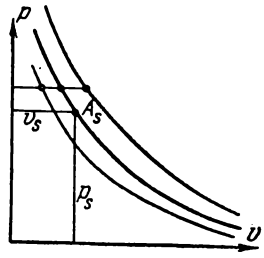
$$\sigma_1 = \frac{\dot{m}v_1}{w_1}; \quad \sigma_2 = \frac{\dot{m}v_2}{w_2},$$

или на основании (11-15)

$$\sigma_1 = \frac{m\,\omega(p_1)}{w_1}; \quad \sigma_2 = \frac{m\,\omega(p_2)}{w_2}$$

а так как при $p_1 = p_2$ также $w_1 = w_2$, то должно быть $\sigma_1 = \sigma_2$. Однако обратное утверждение несправедливо: если $\sigma_1 = \sigma_2$, то нельзя утверждать, что $p_1 = p_2$ и $w_1 = w_2$.

3°. В дальнейшем нам понадобится лучше вникнуть в смысл (11-15). Из единственности обратимой адиабаты (см. гл. 12) в системе с тремя параметрами следует, что в любой системе координат ($p - v$, $v - t$ и др.) обратимая адиабата — вполне определенная кривая и две такие адиабаты не пересекаются. Это, в частности, означает, что в системе координат $p - v$ каждому значению p соответствует на заданной обратимой адиабате только одно значение v, что и выражено в (11-15).



Фиг. 11-7.

Одновременно при наличии нескольких обратимых адиабат некоторому значению p соответствует по одному значению v на каждой адиабате (фиг. 11-7).

Поэтому для определения значения v по данному значению p нужно еще указать адиабату. Это нетрудно сделать, пользуясь тем, что через точку диаграммы может проходить только одна обратимая адиабата. Пусть рассматриваемая обратимая адиабата проходит через точку A_s, координаты которой p_s, v_s. Тогда, чтобы указать адиабату, можно вместо (11-15) написать так:

$$v = \varphi(p, A_s) \text{ или } v = \varphi(p, p_s, v_s). \tag{11-16}$$

Смысл (11-16) таков: на обратимой адиабате, проходящей через точку $A_s(p_s, v_s)$, каждому значению p соответствует одно значение v.

11-6. ТЕЧЕНИЕ И СКОРОСТЬ ЗВУКА

1°. Ряд свойств и особенностей обратимого адиабатического стационарного течения связан со скоростью звука в текущей среде.

Как известно, скорость звука a выражается формулой

$$a^2 = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s, \tag{11-17}$$

где индекс s указывает, что производная $\frac{\partial p}{\partial v}$ берется в предположении обратимо-адиабатического процесса.

Можно написать:

$$\alpha^2 = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s v, \qquad (11\text{-}17')$$

или

$$\alpha^2 = v\frac{d_s p}{d_s \ln v}; \qquad (11\text{-}18)$$

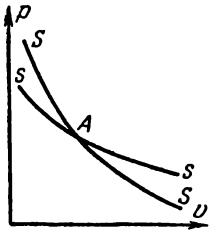
как известно, коэффициент адиабатической сжимаемости

$$\gamma_s = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s$$

поэтому

$$-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{1}{\gamma_s} \quad \text{и} \quad \alpha^2 = \frac{v}{\gamma_s} \qquad (11\text{-}17'')$$

Как объем, так и производная $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$ и γ_s зависят от давления. Поэтому при различных давлениях скорость звука в одной и той же среде будет различна.



Фиг. 11-8.

Если при течении давление изменяется от одного сечения к другому, то в различных сечениях скорость звука будет неодинакова.

Из (11-17″) следует, что скорость звука тем больше, чем меньше γ_s.

Например, в случае жидкостей, далеких от критического состояния, коэффициент γ_s, очень мал. Поэтому в таких жидкостях скорость звука очень велика. Если пренебречь сжимаемостью жидкостей, т. е. принять $\gamma_s = 0$, то нужно считать скорость звука в них бесконечно большой.

Если (фиг. 11-8) s и S — обратимые адиабаты двух различных однородных систем, то в точке пересечения A адиабат γ_s больше для того тела, адиабата которого более полога. Следовательно, скорость звука в этом теле будет меньше.

В газах на одной и той же адиабате скорость звука уменьшается с уменьшением давления (т. е. увеличение объема) и стремится к нулю, когда давление стремится к нулю (а объем — к бесконечности).

Действительно, написав уравнение адиабаты в виде:

$$pv^k = B = \text{const}, \text{ имеем: } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -k\frac{p}{v} = -\frac{kB}{v^{k+1}}$$

По (11-17)

$$a^2 = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = +\frac{kB}{v^{k-1}}, \text{ причем } k > 1.$$

2°. Перепишем (11-9) так:

$$-v d_s p = w d_s w = w^2 d_s \ln w; \tag{11-19}$$

(11-18) и (11-19) дают:

$$a^2 d_s \ln v = w^2 d_s \ln w. \tag{11-20}$$

Эту зависимость легко связать с зависимостью (11-7). Если последнюю прологарифмировать, получим:

$$\ln m + \ln v = \ln \sigma + \ln w.$$

Дифференцируя и помня, что в стационарном течении

$$\dot{m} = \text{const} \text{ и } d \ln \dot{m} = 0,$$

находим:

$$d_s \ln v = d \ln \sigma + d_s \ln w. \tag{11-21}$$

Воспользовавшись (11-20), чтобы исключить $d_s \ln v$ из (11-21), находим:

$$d \ln \sigma = \left(\frac{w^2}{a^2} - 1\right) d_s \ln w. \tag{11-22}$$

(11-22) применимо во всех случаях обратимо-адиабатического стационарного течения и позволяет непосредственно сделать несколько существенных заключений общего характера.

Прежде всего заметим, что возможны два случая, когда $d\sigma = 0$ и $d \ln \sigma = 0$: площадь поперечного сечения постоянна на всем протяжении канала, и тогда $\sigma = \text{const}$ и $d\sigma = 0$, или $d\sigma = 0$ только в отдельных сечениях, в которых σ достигает экстремума (максимума или минимума).

Из (11-22) вытекает:

если

$$d\sigma \neq 0,$$

то

$$w \neq a;\ dw \neq 0;\ dp \neq 0;$$

если

$$d\sigma = 0,$$

то

$$dw = 0 \text{ и } dp = 0 \text{ или } w = a.$$

Из только что сказанного [(11-9) и (11-22)] вытекает:

[11-Г]. В каналах с постоянной площадью поперечного сечения ($\sigma = \text{const}$) скорость обратимо-адиабатического стационарного течения и давление постоянны на всем протяжении канала. При этом скорость течения может быть равной или неравной скорости звука.

При обратимо-адиабатическом стационарном течении в канале с изменяющейся площадью поперечного сечения скорость течения, давление и скорость звука тоже должны изменяться. При этом в сечениях, в которых σ не имеет экстремума, скорость течения не может ни быть равной скорости звука, ни иметь экстремум; давление тоже не может иметь экстремума. В сечениях же, в которых σ имеет экстремум, скорость течения и давление тоже имеют экстремум или скорость течения должна оказаться равной скорости звука; в последнем случае скорость течения и давление обычно экстремума не имеют.

Другое важное заключение основано на том, что по (11-22), если $w > \alpha$, то $d\sigma$ и dw имеют один знак; если $w < \alpha$, то $d\sigma$ и dw имеют разные знаки.

Отсюда следует:

[11-Д]. Если в начале суживающегося участка канала ($d\sigma < 0$) скорость течения больше скорости звука, то на всем протяжении участка скорость течения будет уменьшаться, а давление — возрастать.

Если участок расширяющийся ($d\sigma > 0$) и скорость течения опять больше скорости звука, то скорость течения будет возрастать, а давление — падать.

В обоих случаях ($d\sigma < 0$, $d\sigma > 0$) будет иметь место обратное, если скорость течения меньше скорости звука.

11-7. ТЕЧЕНИЕ ПРИ ПОСТОЯННОМ УДЕЛЬНОМ ОБЪЕМЕ

Рассмотрим стационарное течение жидкости[1] при некоторых упрощающих допущениях.

Если температура ненасыщенной жидкости далека от критической, то жидкость может практически считаться несжимаемой, т. е. можно принять, что ее объем не зависит от давления. Если пренебречь еще незначительным влиянием температуры на объем, то удельный объем должен рассматриваться как постоянный. Ввиду этого

$$\int_{p_1}^{p_2} v\,dp = v\,(p_2 - p_1) \qquad (11\text{-}23)$$

[1] Имеется в виду капельная, т. е. обычная, жидкость.

и в стационарном течение произведение mv окажется одинаковым во всех сечениях канала:

$$\dot{m}v = \text{const}.$$

При этих условиях из (11-7) и (11-9) получим:

$$\sigma w = mv = \text{const}, \tag{11-24}$$

$$\tau_2 - \tau_1 = -v\Delta p, \tag{11-25}$$

где $\Delta p = p_2 - p_1$.

Так как в несжимаемой жидкости (§ 11-6,1°) $\alpha = +\infty$, (11-22) дает:

$$d\ln\sigma + d_s \ln w = 0, \quad \text{или} \quad \ln(\sigma w) = \text{const}; \quad \sigma w = \text{const},$$

т. е. то же, что и (11-24).

Соотношения (11-24) и (11-25) позволяют ответить на ряд вопросов, связанных с течением жидкости, удельный объем которой постоянен.

Прежде всего из (11-24) следует, что скорость стационарного течения обратно пропорциональна площади поперечного сечения канала. С другой стороны, изменения скорости и давления всегда имеют разные знаки. Следовательно, знаки изменения площади сечения и давления одинаковы. Например, если желательно, чтобы в направлении течения давление падало, то в этом направлении канал должен суживаться.

Допустим, даны площадь σ одного из сечений и скорость течения w в этом сечении. Согласно (11-24) этого достаточно для определения расхода (в предположении, что удельный объем известен).

Расход легко определить и в том случае, если дана разность давлений Δp в сечениях A_1 и A_2, площади которых σ_1 и σ_2. Действительно, по (11-24) $w_1^2 = \left(\frac{\dot{m}v}{\sigma}\right)^2$ $w_2^2 = \left(\frac{\dot{m}v}{\sigma_2}\right)^2$ и на основании (11-25) можно написать:

$$\left(\frac{\dot{m}v}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{\sigma_2^2} - \frac{1}{\sigma_1^2}\right) = -v\Delta p.$$

Отсюда

$$m^2 = -\frac{2\Delta p}{v} \frac{1}{\frac{1}{\sigma_2^2} - \frac{1}{\sigma_1^2}} \tag{11-26}$$

В частном случае, если $w_1 = 0$, то вместо (11-24) имеем: $\tau_2 = -v\Delta p$; отсюда

$$\dot{m}^2 = -\frac{2\Delta p}{v}\sigma_2^2. \tag{11-27}$$

Эту формулу можно получить и из (11-26). Действительно, стационарное течение может иметь место только в случае, если $\sigma_1 = \infty$ при $w_1 = 0$. Положив в (11-26) $\sigma_1 = \infty$, получим (11-27).

11-8. ТЕЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНОЙ СИСТЕМЫ

1°. Постоянство удельного объема очень упрощает процесс течения и его исследование. Рассмотрим теперь течение какой-нибудь газообразной системы (идеальный или реальный газ, влажный насыщенный пар и т. п.), когда нельзя пренебрегать сжимаемостью.

Представим, что в канале имеется сечение A_0, в котором скорость течения пренебрежимо мала, и можно положить $w_0 = 0$; $\sigma_0 = \infty$. Это сечение условимся называть исходным и величины, относящиеся к нему, будем отмечать индексом (0); так, p_0, v_0 будут давление и удельный объем в исходном сечении A_0.

Конечное сечение канала — устье — обозначим через A', а давление, удельный объем, площадь сечения и скорость течения в устье — через p', v', σ' и w'.

Разберем сначала случай, когда $p' = 0$, т. е. когда давление, падая, переходит от значения p_0 в исходном сечении к значению $p' = 0$ в устье. При этом скорость звука, имеющая наибольшее значение a_0 в сечении A_0, будет уменьшаться в направлении течения и станет равной нулю в устье; $a' = 0$; скорость же течения будет возрастать ($dw > 0$) от $w_0 = 0$ до наибольшего значения w' в устье.

Отсюда следует: $\frac{w_0}{a_0} = 0$; $\frac{w}{a}$ очень мало в сечениях, близких к A_0; $\frac{w}{a}$ очень велико в сечениях, близких к A', и $\frac{w'}{a'} = \infty$. Таким образом, в сечениях, близких к A_0, $\left(\frac{w^2}{a^2} - 1\right) < 0$, в сечениях же, близких к A', разность $\left(\frac{w^2}{a^2} - 1\right) > 0$ и велика. Следовательно, в канале должно быть сечение A_m, в котором

$$\frac{w_m^2}{a_m^2} - 1 = 0, \text{ или } w_m = a_m. \tag{11-28}$$

Согласно зависимости (11-22)

$$\left(\frac{w^2}{a^2} - 1\right) d_s \ln w = d \ln \sigma;$$

кроме того, $dw > 0$, поэтому в сечениях близких к A_0, $d \ln \sigma < 0$ и $d\sigma < 0$; в сечениях, близких к A', $d \ln \sigma > 0$ и $d\sigma > 0$, а в сечении A_m $d \ln \sigma = 0$ и $d\sigma = 0$.

Это означает, что часть A_0A_m канала является суживающейся, часть A_mA' — расширяющейся, а в A_m площадь сечения достигает минимума: $\sigma_m = \sigma_{мин}$. Сечение A_m называется горловиной.

Очевидно, удельный расход достигает в горловине максимума ($\mu_m = \mu_{макс}$); действительно, $\mu = \frac{\dot{m}}{\sigma}$; но в стационарном течении $\dot{m} = \text{const}$; поэтому $\mu_m = \frac{\dot{m}}{\sigma_m} = \frac{\dot{m}}{\sigma_{мин}}$, т. е. $\mu_m = \mu_{макс}$.

Резюмируем: при стационарном обратимо-адиабатическом течении газообразной системы давление может обратиться в нуль в устье канала только в том случае, если канал имеет горловину.

Падение давления сопровождается увеличением скорости течения. Согласно (11-28) в горловине скорости течения и звука одинаковы. В части A_0A_m канала скорость течения меньше, а в части A_mA' — больше скорости звука.

Обычно ту часть канала, в каждом сечении которой скорость течения меньше скорости звука, называют дозвуковой (или докритической), а ту, в каждом сечении которой скорость течения больше скорости звука — сверхзвуковой (или сверхкритической).

Таким образом, когда давление в устье канала равно нулю, часть A_0A_m канала от исходного сечения до горловины является дозвуковой, а часть A_mA' от горловины до устья — сверхзвуковой.

2°. Как мы только что видели, давление в устье не может дойти до нуля, если в канале нет горловины. Однако при наличии последней давление p' в устье может иметь любое значение, удовлетворяющее условию $p' < p_0$. Таким образом, наличие горловины неполностью определяет характер течения. Тем не менее некоторые особенности течения вызываются горловиной и не могут иметь места в отсутствие последней.

Эти особенности мы рассмотрим здесь.

Прежде всего в горловине $d\sigma = 0$, и поэтому левая часть (11-22) обращается в нуль, т. е.

$$\left(\frac{w_m^2}{a_m^2} - 1\right) d_s \ln w = 0. \qquad (11\text{-}29)$$

Это может иметь место в следующих трех случаях:

а) В горловине $d_s \ln w \neq 0$; $\frac{w_m^2}{a_m^2} - 1 = 0$, т. е. $w_m = a_m$; $d_s w \neq 0$ и, следовательно, $dp \neq 0$.

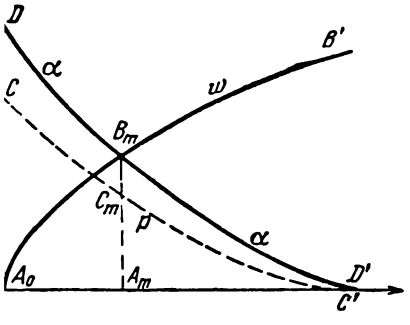
б) В горловине $dw = 0$, но $w_m \neq a_m$; $dp = 0$.

в) В горловине оба множителя (11-29) одновременно равны нулю, т. е.

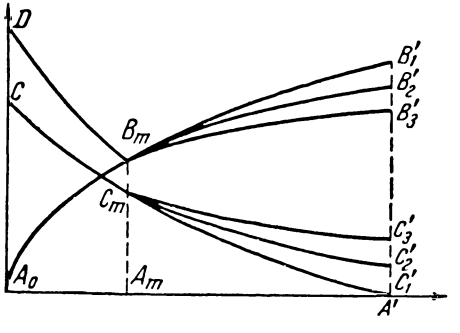
$$w_m = a_m;\ d_s w = 0,\ dp = 0.$$

Мы рассмотрим все эти случаи, имея в виду не газ, а произвольную сжимаемую систему. Начнем со случая „а".

Согласно (11-22) $d_s w$ не может обратиться в нуль ни в суживающейся, ни в расширяющейся части канала; по условию „а" $d_s w \neq 0$ также в горловине. Следовательно, на всем протяжении канала $d_s w$ имеет один знак. Легко убедиться из (11-22), что $d_s w > 0$. Действительно, в суживающейся части $d\sigma < 0$ и $\frac{w^2}{a^2} - 1 < 0$, так как в исходном сечении $w_0 = 0$.



Фиг. 11-9.



Фиг. 11-10.

Таким образом, в случае „а" на всем протяжении канала скорость течения возрастает и давление падает; в горловине скорость течения равна скорости звука.

Нужно иметь в виду, что случай „а" не может иметь места при течении несжимаемой системы. Это следует из того, что в несжимаемой системе скорость звука бесконечно велика; следовательно, $w < a$ во всех сечениях канала. К тому же в горловине $d\sigma = 0$, а в несжимаемой жидкости $dv = 0$; поэтому (11-21) дает: $d_s w = 0$ в горловине. Полученные результаты показывают, что при течении несжимаемой жидкости возможен только случай „б"

На фиг. 11-9 изображено течение газообразной системы, когда давление в устье равно нулю. По оси абсцисс откладывается расстояние рассматриваемого сечения от исходного (A_0), а по оси ординат — скорость течения w, скорость звука a и давление p.

Линия $A_0 B_m B'$ дает представление о том, как возрастает скорость течения при падении давления от p_0 до $p' = 0$, и

названа линией скорости течения. DB_mD' и CC_mC' — линии скорости звука и давления.

На фиг. 11-10 представлены в случае „а" линии давления, скорости течения и части линии скорости звука для различных значений давления в устье, как угодно близких к p_m, но меньших, чем p_m. Левые части (от A_0 до A_m) этих линий не зависят от p'.

Каждому значению p' соответствуют своя линия давления, линия скорости течения и линия скорости звука в правой части (от A_m до A'). Например, при $p' = p_1'$ линии давления и скорости течения в правой части будут: C_mC_1' и B_mB_1'

Другие свойства горлозины в случае „а" можно выразить так:

[11-Е]. В стационарном обратимо-адиабатическом течении системы, в которой $v = \varphi(p, p_0, v_0)$, давление, удельный объем, скорость течения и удельный расход в горловине (т. е. p_m, v_m, w_m, μ_m) вполне определяются давлением и удельным объемом (p_0, v_0) в исходном сечении.

Действительно, по (11-16) и (11-17′) при $v = \varphi(p, p_0, v_0)$

$$a^2 = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{v^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s} = -\frac{[\varphi(p, p_0, v_0)]^2}{\frac{\partial \varphi(p, p_0, v_0)}{\partial p}}.$$

Обозначив $-\frac{[\varphi(p, p_0, v_0)]^2}{\frac{\partial \varphi(p, p_0, v_0)}{\partial p}}$ через $\psi(p, p_0, v_0)$, имеем:

$$a^2 = \psi(p, p_0, v_0); \quad a_m^2 = \psi(p_m, p_0, v_0), \tag{11-30}$$

С другой стороны, интегрируя (11-9) в пределах p_0 и p, находим:

$$\tau - \tau_0 = -\int_{p_0}^{p} v\,dp = -\int_{p_0}^{p} \varphi(p, p_0, v_0)\,dp.$$

Этот интеграл, очевидно, является функцией p, p_0, v_0, которую обозначим через $F(p, p_0, v_0)$; тогда

$$\tau - \tau_0 = F(p, p_0, v_0).$$

Помня, что

$$w_0 = 0; \ \tau_0 = \frac{w_0^2}{2} = 0; \ \tau = \frac{w^2}{2},$$

получаем:

$$w^2 = 2F(p, p_0, v_0); \ w_m^2 = 2F(p_m, p_0, v_0). \tag{11-31}$$

Но в случае „а“ $w_m = a_m$ или по (11-30) и (11-31)

$$2F(p_m, p_0, v_0) = \psi(p_m, p_0, v_0).$$

Отсюда следует, что p_m — функция p_0, v_0:

$$p_m = \omega(p_0, v_0). \tag{11-32}$$

Внося (11-32) в выражения (11-9), (11-30), (11-31) и равенство (11-7): $\mu_m = \frac{w_m}{v_m}$, видим, что v_m, w_m (а, следовательно, и $a_m = w_m$, $\tau_m = \frac{w_m^2}{2}$) и μ_m также являются функциями p_0, v_0.

Таким образом, теорема [11-Е] доказана.

Из нее вытекает, что в случае „а“ расход при стационарном обратимо-адиабатическом течении вполне определяется площадью поперечного сечения σ_m горловины и значениями p_0, v_0.

Действительно, при стационарном течении расход $\dot{m}$ одинаков во всех сечениях; поэтому $\dot{m} = \dot{m}_m = \mu_m \sigma_m$, а μ_m согласно [11-Е] — функция p_0, v_0.

Из изложенного выше непосредственно вытекает следующий результат:

> [11-Ж]. Для того чтобы в стационарном обратимо-адиабатическом течении сжимаемой системы давление в устье канала оказалось меньше значения $p_m = \omega(p_0, v_0)$ [определяемого (11-32)], необходимо наличие в канале горловины.
>
> При этом часть A_0A_m канала будет дозвуковой, а часть A_mA' — сверхзвуковой.
>
> Если на протяжении всего канала давление, постоянно падая, оказывается в устье больше $p_m = \omega(p_0, v_0)$, то канал должен быть суживающимся (и не иметь горловины); при этом течение будет дозвуковым.

Этот результат справедлив в случае не только газообразной, но и любой другой сжимаемой системы.

3°. Выше было показано, что случай „а“ невозможен при течении несжимаемой жидкости; очевидно, он практически не может возникнуть, если сжимаемость текущей жидкости мала. Наконец, нужно помнить, что в случае „а“ давление p' в устье меньше $\omega(p_0, v_0)$; следовательно, случай „а“ не может иметь место при $p' \geqslant \omega(p_0, v_0)$.

В последующем индексами *б* и *а* будем отмечать значения величин в случаях „б“ и „а“; так, например, в горловине этим случаям соответствуют:

$$w_{тб};\ p_{тб};\ \alpha_{тб} \text{ и } w_{та};\ p_{та},\ \alpha_{та}.$$

(11-32) может быть написана так:

$$p_{та}=\omega_a(p_0,\ v_0). \qquad (11\text{-}32')$$

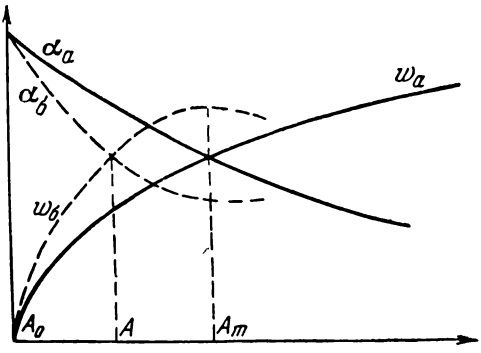
Скорость течения, давление и скорость звука в некотором сечении A в случае „б“ будут обозначены через $w_б$, $p_б$, $\alpha_б$.

Случаем „б“ нами назван тот, в котором в горловине

$$dw_б=0;\ dp_б=0;\ w_{тб} \neq \alpha_{тб}.$$

Так как в суживающейся части канала w возрастает, а p падает ($dw>0$; $dp<0$), то условия $dw_б=0$; $dp_б=0$ соответствуют максимуму w и минимуму p в горловине:

$w_{тб}=w_{макс}$; $p_{тб}=p_{мин}$.



Фиг. 11-11.

Мы можем также показать, что

$$w_{тб}<w_{та};\ p_{тб}>p_m$$

Для этого следует воспользоваться тем, что согласно (11-30) и (11-31) при одном и том же исходном состоянии ω и α — функции только p. Поэтому, если бы в случае „б“ в некотором сечении A давление равнялось давлению в горловине в случае „а“:

$$p_б=p_{та},$$

то мы бы имели (фиг. 11-11):

$$w_б=w_{та};\ \alpha_б=\alpha_{та}, \text{ или } w_б-\alpha_б=w_{та}-\alpha_m$$

Но $w_{та}-\alpha_{та}=0$; таким образом,

$$w_б=\alpha_б \text{ при } p_б=p_{та}. \qquad (11\text{-}33)$$

Рассмотрим три мыслимых предположения относительно горловины:

$$p_{тб}=p_m \quad p_{тб}<p_{та};\ p_{тb}>p_{та}.$$

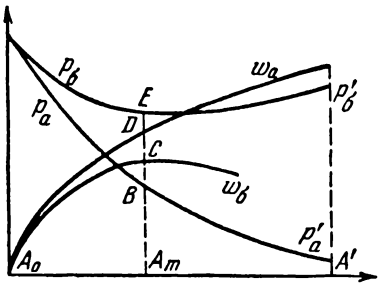
Первое предположение отпадает, так как при этом согласно (11-33)

$$w_{mб} = a_{mб},$$

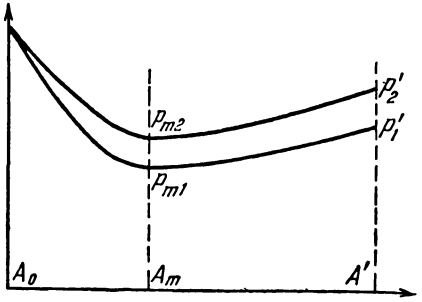
между тем в случае „б"

$$w_{mб} \neq a_{mб}.$$

Обратимся ко второму предположению. В суживающейся части канала давление падает; поэтому (фиг. 11-10 и 11-11) при $p_{mб} < p_{ma}$ в этой части канала должно оказаться такое сечение A, в котором $p_б = p_{ma}$ и на основании (11-33) $w_б = a_б$. Но в суживающейся части это равенство невозможно.



Фиг. 11-12.



Фиг. 11-13.

Следовательно, второе предположение тоже отпадает, и справедливым оказывается третье предположение ($p_{mb} > p_{ma}$), откуда следует, что $w_{mб} < w_{ma}$ и $a_{mб} > a_{ma}$ (так как большему давлению соответствует меньшая скорость течения).

Итак, в случае „б" давление имеет в горловине минимум, а скорость течения—максимум. Однако этот минимум больше давления в горловине в случае „а" и максимум скорости в случае „б" меньше скорости течения в горловине в случае „а" (фиг. 11-12), где

$$A_mD = w_{ma};\ A_mC = w_{mб};\ A_mB = p_{ma};\ A_mE = p_{mб}.$$

Достигнув минимума в горлозине, давление будет увеличиваться в расширяющейся части канала, и так как $p_{mб} > p_{ma}$, то в устье канала

$$p'_б > p_{mб} > p_{ma}.$$

Таким образом, можно утверждать, что при обратимо-адиабатическом течении случай „б" будет иметь место всегда, когда $p' > p_{ma}$. Следует помнить, что по (11-32) $p_{ma} = \omega(p_0, v_0)$.

Нетрудно также представить себе, что в случае „б" большему давлению в устье соответствует большее давление в горловине (фиг. 11-12).

4°. Выше мы допустили возможность существования, кроме „а" и „б", еще случая „в", при котором в горловине

$$w_{mb}=\alpha_{mb};\ dw=0;\ dp=0.$$

Так как w и α — однозначные функции p, то равенство $w=\alpha$, имеющее место также в случае „а", соответствует только одному значению p, т. е.

$$p_{mb}=p_{ma};\ w_{mb}=w_{ma};\ \alpha_{mb}=\alpha_{ma}.$$

С другой стороны, мы видели, что давление в устье канала в случаях „а" и „б"

$$p'_a<p_{ma};\ p'_б>p_{ma}.$$

Следовательно, в случае „b"

$$p'_b=p_{ma}=p_{mb};\ w'_b=w_{mb};\quad \alpha'_b=\alpha_{mb}, \tag{11-34}$$

т. е. в случае „в" давление и скорости течения и звука в устье канала равны давлению и скоростям течения и звука в горловине.

Этот результат, как будто, находится в противоречии с (11-22) и (11-D). Действительно, на всем протяжении части A_mA' канала $d\sigma>0$; поэтому в этой части согласно (11-22) ни разность $\frac{w^2}{\alpha^2}-1$, ни $d_s\ln w$ не могут обратиться в нуль. Но в таком случае равенства (11-34) не могли бы иметь места.

Однако противоречие легко объясняется. При $p'=p_m$ текущая система после сечения A_m заполняет не весь канал, а только цилиндр, основанием которого является поперечное сечение σ_m горловины, образующие же этого цилиндра нормальны к его основанию.

Это объяснение несколько идеализировано. В действительности цилиндрическая форма текущей системы сохраняется только на некотором расстоянии от горловины. Затем начинается образование вихрей, т. е. течение становится необратимым, носящим совершенно другой характер, и наша теория оказывается неприменимой. Очевидно, в этом случае расширяющаяся часть канала не влияет на характер течения и горловина служит устьем канала. Истечение из наиболее узкой части канала происходит так, как если бы расширяющейся части вовсе не было. Следует иметь в виду, что в действительности и в других случаях, например когда $p'<p_m$, поток

заполняет расширяющуюся часть канала лишь при соблюдении определенных условий. Необходимо, в частности, чтобы расширение канала происходило постепенно и расширяющаяся часть имела определенную форму.

11-9. ТЕЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНОЙ СИСТЕМЫ, УРАВНЕНИЕ АДИАБАТЫ КОТОРОЙ $pv^n = \text{const}$

1°. В предыдущем параграфе мы пришли к ряду общих заключений качественного характера. Так, например, мы получили, что в случае, обозначенном нами „а", в горловине скорости течения и звука одинаковы ($w_m = \alpha_m$) и зависят только от p_0 и v_0; но вид зависимости остался неустановленным.

Было также показано, что давление p_m в горловине зависит от p_0 и v_0, но вид функции $p_m = \omega(p_0, v_0)$ остался невыясненным.

Когда дано уравнение обратимой адиабаты, можно перейти от качественных результатов к количественным. Рассмотрим случай, когда уравнение обратимой адиабаты имеет вид:

$$\left.\begin{array}{l} pv^n = B = \text{const};\ n = \text{const} \\ \text{или} \\ v = Dp^{-\frac{1}{n}};\quad D = B^{\frac{1}{n}} \end{array}\right\} \quad (11\text{-}35)$$

(11-35) применимо к идеальным газам в предположении, что $n = C_p : C_v$ и теплоемкости C_p, C_v постоянны. В технике иногда применяют уравнение (11-35) и к влажному насыщенному пару, но в этом случае показатель n не имеет физического смысла.

Для определения значений ряда величин в горловине удобнее всего рассмотреть квадрат удельного расхода μ.

$\mu^2 = \frac{w^2}{v^2}$, но согласно (11-35) $v^2 = D^2 p^{-\frac{2}{n}}$ а по (11-9)

$$\tau - \tau_0 = -\int_{p_0}^{p} Dp^{-\frac{1}{n}} dp = \frac{Dn}{n-1}\left(p_0^{\frac{n-1}{n}} - p^{\frac{n-1}{n}}\right);$$

в сечении A_0

$$w_0 = 0;\ \tau_0 = \frac{w_0^2}{2} = 0, \quad \text{а} \quad \tau = \frac{w^2}{2}.$$

Следовательно,

$$w^2 = \frac{2nD}{n-1}\left(p_0^{\frac{n-1}{n}} - p^{\frac{n-1}{n}}\right), \qquad (11\text{-}36)$$

а

$$\mu^2=\frac{2n}{D(n-1)}p^{\frac{2}{n}}\left(p_0^{\frac{n-1}{n}}-p^{\frac{n-1}{n}}\right)=$$

$$=\frac{2n}{D(n-1)}p_0^{\frac{n-1}{n}}\cdot p^{\frac{2}{n}}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]. \qquad (11\text{-}37)$$

Введя для краткости обозначение $\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{n}}=x$, получим для квадрата удельного расхода:

$$\mu^2=\frac{2n}{D(n-1)}p_0^{\frac{n-1}{n}}x^2(1-x^{n-1}). \qquad (11\text{-}38)$$

В горловине удельный расход достигает максимума, поэтому

$$d\mu^2=0, \text{ т. е. } 2x(1-x^{n-1})\,dx-(n-1)x^2x^{n-2}\,dx=0,$$

или

$$2(1-x^{n-1})-(n-1)x^{n-1}=0;\ (n+1)x^{n-1}=2,$$

т. е.

$$x^{n-1}=\frac{2}{n+1}, \text{ или } x=\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{1}{n-1}},$$

а так как $x=\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{n}}$ то, обозначив значение p в горловине через p_m, имеем:

$$p_m=\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}p_0. \qquad (11\text{-}39)$$

Таким образом, когда уравнение адиабаты имеет вид (11-35), давление в горловине прямо пропорционально давлению в исходном сечении (между тем в общем случае p_m зависит от p_0 и v_0). Коэффициент пропорциональности в случае идеальных газов зависит от числа атомов в молекуле. Так, например, в одноатомном газе

$$n=\frac{5}{3};\ \frac{n}{n-1}=\frac{5}{2};\ \frac{2}{n+1}=\frac{3}{4};\ \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}=0{,}484;$$

в двухатомном газе $n=1{,}4$; $\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}=0{,}528$. Теперь мы можем легко найти выражения различных величин в горловине. Так, (11-36) и (11-39) дают:

$$w_m=\sqrt{\frac{2nD}{n+1}}\,p_0^{\frac{n-1}{2n}} \tag{11-40}$$

Из (11-35) и (11-39) получаем:

$$v_m=D\left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{1}{n-1}}p_0^{-\frac{1}{n}} \tag{11-41}$$

Разделив (11-40) на (11-41), находим:

$$\mu_m=\sqrt{\frac{n}{D}}\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n+1}{2(n-1)}}p_0^{\frac{n+1}{2n}} \tag{11-42}$$

В выражениях для w_m, v_m и μ_m постоянная D зависит от p_0, v_0; по (11-35) $D=p_0^{\frac{1}{n}}v_0$. Поэтому w_m, v_m и μ_m оказываются функциями p_0 и v_0, как это следует из (11-E).

ЗАДАЧИ

11-1. Показать, что в случае идеального газа, в котором $c_p=\text{const}$ и, следовательно, $c_p:c_v=k=\text{const}$, общая зависимость $w^2=2(h_0-h)$ преобразуется в следующие:

$$w^2=2c_p(T_0-T);$$

$$w^2=2\frac{k}{k-1}RT_0\left(1-\frac{T}{T_0}\right);$$

$$w^2=2\frac{k}{k-1}RT_0\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]=2\frac{k}{k-1}p_0v_0\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right].$$

11-2. Когда текущей системой является идеальный газ, выразить w_m^2 для случая „а“ § 11-8,2° всеми способами, вытекающими из результатов задачи 11-1.

При каком выборе единиц $w_m=3{,}38\sqrt{RT_0}$ в случае двухатомного идеального газа?

11-3. Показать, что при обратимо-адиабатическом течении воздуха (рассматриваемого как идеальный газ) по каналу, в устье которого давление равно нулю, т. е. $p'=0$, скорость течения в этом сечении $w'=44{,}2\sqrt{T_0}$ (например, при $T_0=300°$ С; $w'=769$ *м/сек*).

11-4. Пусть линия b_0b' является графиком зависимости между давлением и удельным объемом (фиг. 11-14), причем $p_0 = B_0b_0$ и $p' = B'b'$ — давления в исходном сечении в устье.

Определить графически квадрат скорости обратимого течения в устье w'^2.

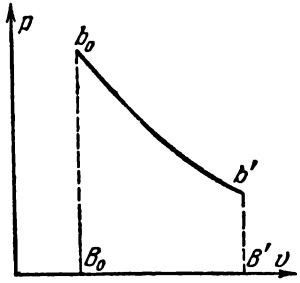
11-5. Пусть линии b_0b_s и b_0b_t (фиг. 11-14) изображают зависимости между давлением и удельным объемом соответственно в обратимых адиабатическом и изотермическом течениях газа E; $p_0 = B_0b_0$. Обозначим индексами s и t величины, относящиеся к этим течениям.

Определить знак разности $w'_s - w'_t$ скоростей течения в устьях, когда

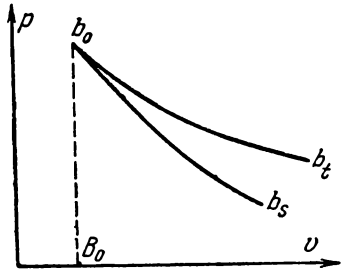
а) $p'_s = p'_t$;

б) $v'_s = v'_t$.

11-6. Обратимые адиабатическое и изотермическое течения газа E осуществляются соответственно в каналах D_s и D_t, причем исходные давления в обоих каналах одинаковы.



Фиг. 11-14.



Фиг. 11-15.

Пользуясь графическими представлениями (см. задачи 11-4 и 11-5), определить знак разности $w'_s - w'_t$ скоростей течения в устьях, считая состояния газа E одинаковыми в обоих устьях.

11-7. Показать, что в случае стационарного обратимого изотермического течения идеального газа по каналу, в котором давление падает в направлении течения:

а) квадрат скорости течения в горловине (A_m)

$$w_m^2 = p_m v_m, \text{ где } v_m \text{ — объем единицы массы;}$$

б) $p_m : p_0 = e^{-\frac{1}{2}}$, где p_0 — давление в исходном сечении ($w_0 = 0$), а e — основание натуральных логарифмов;

в) $w_{m,s}^2 : w_m^2 = k$, где $w_{m,s}^2$ — квадрат скорости течения идеального газа в горловине в адиабатическом течении, в котором давление и температура в горловине соответственно равны давлению и температуре в горловине в рассматриваемом изотермическом течении.

11-8. а) Показать, что при изотермическом течении воздуха, рассматриваемого как идеальный газ,

$$w \text{ м/сек} = 36{,}37 \sqrt{T \log (p_0 : p)}.$$

б) Найти выражение для удельного расхода в горловине.

11-9. Пусть w_a и w_b — скорости изотермического обратимого течения идеальных газов A и B в сечениях, где давления одинаковы ($p_a = p_b$).

Полагая одинаковыми давления в исходном сечении ($p_{0a} = p_{0b}$) и температуры $T_a = T_b$, показать, что

$$w_a : w_b = \sqrt{\delta_b : \delta_a},$$

где δ_a и δ_b — плотности газов в этих сечениях.

11-10. Выразить скорость изотермического течения идеального газа через скорость звука в этом газе.

11-11. Пусть в стационарном обратимом течении состояние газа изменяется по политропе, показатель которой λ (т. е. $pv^{\lambda} = \text{const}$; $\lambda = \text{const}$). Показать, что в горловине

а) $w_m^2 = \lambda p_m v_m$,

где v_m — объем единицы массы (частные случаи: $\lambda = k$ — адиабатическое течение; $\lambda = 1$ — изотермическое течение);

б) $p_m = p_0 \left(\frac{2}{\lambda + 1}\right)^{\frac{\lambda}{\lambda - 1}}$

эта зависимость переходит в (11-39) при $\lambda = k$; можно показать, что при $\lambda = 1$ $\left(\frac{2}{\lambda + 1}\right)^{\frac{\lambda}{\lambda - 1}} = e^{-\frac{1}{2}}$ т. е. при $\lambda = 1$ имеем: $p_m = p_0 e^{-\frac{1}{2}}$ (в полном согласии с задачей 11-7).

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

ВТОРОЕ НАЧАЛО

12-1. НЕДОСТАТОЧНОСТЬ ПЕРВОГО НАЧАЛА

1°. Первое начало приводит к ряду важных общих закономерностей, но на ряд вопросов первое начало не дает ответа.

Так, например, в случае идеального газа [см (10-12)] скрытая теплота изменения объема равна давлению:

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t = l = p.$$

Для произвольной же системы по (7-35)

$$l = \omega\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v,$$

где ω — функция состояния.

Однако вид этой функции в общем случае не может быть установлен на основании первого начала.

Мы видели, что в случае идеального газа, в системах жидкость — пар обратимая адиабата круче изотермы; первое начало позволяет установить ряд других свойств, присущих всем таким системам, например: $C_p > C_v$ и т. д. Мы также знаем, что иногда обратимая адиабата совпадает с изотермой; первое начало опять-таки указывает свойства, общие всем этим системам. Нам неизвестны системы, в которых обратимая адиабата была бы положе изотермы; первое начало позволяет установить, каковы должны быть свойства этих систем, но не дает никаких указаний относительно того, существуют ли такие системы или нет.

Рассмотрим еще следующий вопрос. Представим, что в сосуд, содержащий кислород, опущен кусок чистой меди. Как известно, кислород и медь дают следующие соединения: Cu_2O и CuO. Таким образом, со внесением меди в кислород может начаться образование Cu_2O, CuO или одновременно Cu_2O и

CuO; наконец, можно представить, что внесение меди не вызовет никакой реакции.

Предположим, что температура и давление в сосуде поддерживаются неизменными. Тогда увидим, что при некоторых, вполне определенных значениях t и p образуется именно CuO; при других значениях этих величин образуется Cu_2O.

Наконец, можно так выбрать значения температуры и давления, что одновременно образуются Cu_2O и CuO. Таким образом, процесс, который произойдет при внесении меди в сосуд с кислородом, определяется температурой и давлением.

Однако первое начало не дает никаких указаний относительно того, как связана с давлением и температурой реакция, которая произойдет в сосуде, содержащем медь и кислород.

Аналогичный этому случай имеет место при смешении газов H_2, J_2 и HJ. Можно специально подобрать количества этих газов так, чтобы после смешения числа граммолей вовсе не изменились. Вообще же в смеси этих газов происходит разложение HJ на H_2 и J_2 или, наоборот, соединение H_2 и J_2 в HJ. Направление реакции зависит, как установлено экспериментом, от относительных количеств газов и температуры. И здесь первое начало не дает никаких указаний относительно того, какая из двух возможных реакций произойдет при смешении этих газов.

В ряде случаев процесс совершается только в одном определенном направлении. Например, процесс, в котором $DW_e=0$; $DQ=0$; $dU=0$, совершается только в направлении увеличения объема („расширение в пустоту“, см. § 5-5,3°б) и никогда не происходит при уменьшении его. В опыте Джоуля по определению механического эквивалента тепла падающий груз вызывает повышение температуры. Обратный процесс, при котором температура понижалась бы и груз поднимался, сам собой не происходит.

Наконец, хорошо известно явление переохлаждения воды (и других жидкостей). В переохлажденном состоянии вода может сохраняться как угодно долгое время, но может также произойти очень быстрый процесс превращения части воды в лед. Обратного процесса превращения льда в переохлажденную воду не существует.

Первое начало не может предсказать возможное направление таких процессов.

2°. Из сказанного следует, что в ряде случаев первое начало бессильно, поэтому очевидна потребность в новом общем принципе, дающем ответ на только что поставленные вопросы и большое число других вопросов. Таким принципом и является второе начало термодинамики.

Назовем односторонними такие процессы, как переохлаждение воды, расширение в пустоту и т. п. Из существования односторонних процессов вытекает существование односторонних циклов, т. е. таких, которые могут быть совершены только в одном направлении.

Возможно, что, перебрав односторонние процессы и циклы, мы придем к общей закономерности, которой подчиняются все эти процессы (или все односторонние циклы) и которая устанавливает общий признак невозможности (неосуществимости) некоторых процессов.

Это дало бы нам возможность понять то общее, что имеется между всеми односторонними процессами.

Когда система не находится в состоянии равновесия, в каждом таком состоянии происходит вполне определенный процесс. Поэтому, имея упомянутую общую закономерность, можно было бы установить характерные особенности тех процессов, которые происходят в неравновесных состояниях системы.

Наконец, когда система в равновесии и такова, что в ней можно вызвать обратимые процессы, то каждый такой процесс может происходить в любом из двух противоположных направлений (например, увеличения или уменьшения объема). Следовательно, в этом случае односторонность процесса невозможна и, если бы общая закономерность, которой подчиняются все односторонние процессы, была найдена, то, пользуясь ею, можно было бы установить основной общий признак обратимости.

12-2. ИСТОЧНИКИ ТЕПЛА

1°. Прежде чем приступить к отысканию общей закономерности, которая может быть положена в основу второго начала, нам следует познакомиться с понятием „источник тепла"

Источником тепла (или теплоисточником) будем называть тело:

а) не принадлежащее рассматриваемой системе;

б) приводимое по нашему усмотрению в тепловое общение с системой;

в) имеющее постоянную температуру.

За источники тепла принимаются: тела, масса которых настолько велика (в пределе — бесконечно велика), что отдача или получение конечного количества теплоты не влияют на их температуру, или тела, параметры которых можно регулировать так, чтобы температура оставалась постоянной.

Примером такого источника может служить цилиндр, содержащий жидкость и ее пар и снабженный поршнем. При постоянном внешнем давлении на поршень температура в цилиндре тоже будет постоянной. При отдаче цилиндром теп-

лоты часть пара в нем превратится в жидкость, при получении же теплоты часть жидкости перейдет в пар.

Таким образом, при термическом общении цилиндра с системой будут изобарно-изотермическим образом изменяться количества пара и жидкости в цилиндре.

Другим примером источника тепла может служить цилиндр, содержащий идеальный газ и снабженный поршнем. Так как внутренняя энергия идеального газа [см. (10-4)] зависит только от температуры, то при постоянном соблюдении условия $DQ+$ $+DW_e=0$, обеспечивающего неизменность его внутренней энергии, будет постоянной и температура. Следовательно, при этом условии цилиндр, содержащий идеальный газ, может служить источником тепла.

Нужно, однако, помнить, что, вводя в рассмотрение теплоисточники, совершенно отвлекаются от того, каким образом поддерживается в них постоянная температура, и считают, что при термическом общении с теплоисточником в систему поступает (положительное или отрицательное) тепло от источника. В совершении же внешней работы теплоисточники никакого участия не принимают.

2°. Пусть t и τ — температуры системы и теплоисточника, а DQ — элементарное (положительное или отрицательное) количество тепла, полученного системой от теплоисточника при наличии термического общения между ними. Мы можем утверждать (см., например, § 4-1,4°), что DQ и разность $\tau-t$ всегда имеют один знак: при $\tau-t>0$ температура источника выше температуры системы и последняя получает положительное тепло от источника ($DQ>0$); при $\tau-t<0$ $DQ<0$; наконец, при $\tau-t=0$ также $DQ=0$. Часто употребляемую фразу: „Система получает тепло от источника той же температуры“ нельзя понимать буквально; эта фраза означает, что система получает тепло от источника, температура которого пренебрежимо мало отличается от температуры системы.

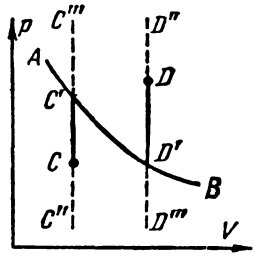
Температура системы при термическом общении с теплоисточником в зависимости от процесса, который происходит в ней, может изменяться различным образом. Предположим, что в системе происходит реакция, которая — происходи она адиабатически — вызвала бы значительное повышение температуры.

Если установить термическое общение с источником, температура которого τ выше температуры t системы, то начнется приток тепла, который тоже будет способствовать повышению температуры системы, и t станет увеличиваться быстрее, чем до общения с источником.

Таким образом, t достигнет τ и затем станет выше τ. Но при $t>\tau$ DQ станет отрицательным (система будет отдавать

тепло источнику), влияния источника и происходящей реакции на температуру системы окажутся противоположными и, очевидно, при некотором значении $t > \tau$ повышение температуры системы прекратится.

Можно представить случай, когда в системе обеспечены условия для неизменности температуры. Тогда установление термического общения с источником вызовет приток (положительного или отрицательного) тепла в систему и в последней начнется изотермический процесс. Направление этого процесса будет зависеть от знака разности $\tau - t$. В самом деле, при $\tau - t > 0$ также $DQ > 0$; поэтому в системе должен начаться изотермический процесс, скрытая теплота которого положительна; при $\tau - t < 0$ также $DQ < 0$; в этом случае термическое общение с источником вызовет в системе такой изотермический процесс, скрытая теплота которого отрицательна.



Фиг. 12-1.

Так, например, в системе жидкость — пар при постоянном внешнем давлении установление термической связи с источником вызовет изотермическое парообразование, если $\tau > t$, и изотермическое сгущение пара, если $\tau < t$.

Разберем еще один случай. Представим систему, находящуюся в равновесии, и предположим, что имеются условия, обеспечивающие постоянство ее объема. Установление термического общения с источником тепла нарушит тепловое равновесие и вызовет в системе процесс при постоянном объеме. При этом по мере поступления в систему (положительного или отрицательного) тепла ее температура станет приближаться к температуре источника, т. е.

если

$$\tau - t > 0, \text{ то } DQ > 0 \text{ и } dt > 0;$$

если

$$\tau - t < 0, \text{ то } DQ < 0 \text{ и } dt < 0.$$

В обоих этих случаях абсолютное значение разности $\tau - t$ уменьшается.

3°. Рассмотрим частный случай системы, зависящей от трех параметров. Пусть (фиг. 12-1) AB — изотерма этой системы на $p-V$ диаграмме, температура которой равна температуре источника ($t_A = \tau$). Допустим, что C (или D)—равновесное состояние системы. Установим термическое общение с источником; равновесие нарушится, и в предположении, что постоянство объема обеспечено, начнется изохорный процесс. Согласно сказанному в п. 2° температура системы будет при-

ближаться к температуре источника. Сформулируем возможно тщательнее это обстоятельство:

[12-А]. Если система, объем которой постоянен, находится в равновесии, то термическое общение с источником, температура которого не равна температуре системы, нарушает тепловое равновесие. В возникающем при этом необратимом изохорном процессе температура системы будет приближаться к температуре источника. Таким образом, из двух мыслимых изохорных процессов CC'' и CC', могущих начаться в равновесном состоянии C, при установлении термического общения с источником произойдет именно процесс CC', направленный к изотерме AB, на которой температура системы равна температуре τ источника. В точке C' этот процесс закончится, и снова установится тепловое равновесие. Процесс CC'', в котором система удалилась бы от изотермы AB, невозможен. Невозможен и переход на другую сторону изотермы AB, т. е. продолжение $C'C'''$ процесса CC' не может иметь места.

Если бы термическое общение с источником было установлено тогда, когда равновесным состоянием, в котором находится система, являлось D, то произошел бы изохорный процесс DD' (в направлении к изотерме AB); процесс DD'' или продолжение $D'D'''$ процесса DD' невозможны.

Теперь предположим, что мы располагаем рядом источников тепла, между температурами $\tau_1, \tau_2 \ldots \tau_n$ которых интервалы очень малы, т. е. $\tau_2 - \tau_1$, $\tau_3 - \tau_2, \ldots$, $\tau_n - \tau_{n-1}$ — очень малые положительные величины. Очевидно, если в состоянии C температура t_C системы выше τ_1 и ниже τ_n, то возможны оба изохорных процесса: CC' и CC''. Чтобы реализовать процесс CC', следует присоединить к системе источник, температура τ которого равна или выше $t_{C'}$. Для осуществления же процесса CC'' нужно присоединить к системе такой источник, температура которого не выше $t_{C''}$.

Нужно иметь в виду, что изохорные процессы, осуществленные при помощи одного только теплоисточника, всегда будут необратимыми, если температура системы отличается на конечную величину от температуры источника. При наличии же очень большого числа источников с очень малыми интервалами температур можно осуществить обратимый изохорный процесс, заменяя все время источники, присоединенные к системе, так, чтобы разность температур t и τ постоянно оказывалась очень малой.

12-3. ЦИКЛЫ С ОДНИМ ИСТОЧНИКОМ

Циклом с одним источником тепла называется такой цикл, в течение которого система находится в термической связи только с одним источником.

Участки цикла, на которых система и источник не находятся в термической связи, будут адиабатическими. На всех других участках, когда система находится в термическом общении с источником, будет иметь место положительный или отрицательный переход тепла от источника к системе.

В цикле с одним источником обратимыми могут быть только адиабатические участки и те изотермические процессы, в течение которых температуры системы и теплоисточника одинаковы. Все же процессы, которые происходят при наличии термического общения между системой и источником, температуры которых неодинаковы, будут, несомненно, необратимыми.

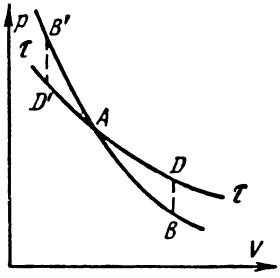
На примерах, рассмотренных ниже, убедимся, что может быть осуществлен не всякий мыслимый цикл с одним источником и осуществимые необратимые циклы с одним источником могут быть совершены только в одном направлении.

Сведения о циклах с одним источником будут пополнены несколько позднее.

12-4. ПРИМЕРЫ ЦИКЛОВ С ОДНИМ ИСТОЧНИКОМ

1°. Для большей наглядности будем все циклы представлять на диаграмме p—V, нанося каждый раз на диаграмму ту изотерму рассматриваемой системы, температура которой равна температуре источника τ. Для краткости будем называть эту изотерму τ-изотермой.

Как было подробно объяснено в гл. 5, необратимые процессы, вообще говоря, можно графически изображать только условно. Мы будем каждый раз это подчеркивать, изображая необратимые процессы пунктиром.



Фиг. 12-2.

Для краткости будем иногда говорить „присоединим источник“ вместо „установим термическое общение между системой и теплоисточником“ и „отключим источник“ вместо „прекратим термическое общение между системой и источником“.

2°. Пусть (фиг. 12-2) $D'AD$ будет τ-изотермой идеального газа, а $B'AB$ — обратимой адиабатой этого газа. Отключив источник тепла, произведем обратимо-адиабатическое расшире-

ние AB газа. Присоединим источник, осуществим изохорный процесс BD, а затем — изотермическое сжатие DA. Процесс BD необратим, так как переход тепла между системой и источником имеет место при $t \neq \tau$. Необратимый цикл $ABDA$ совершен против часовой стрелки. Осуществить этот цикл по часовой стрелке, т. е. совершить цикл $ADBA$, невозможно, так как согласно [12-А] осуществимо только изохорное приближение BD к τ-изотерме, изохорное же удаление DB от τ-изотермы невозможно.

Предположим, что внешнее давление равно давлению газа; тогда внешняя работа W_e за цикл будет положительной:

$$W_e = \text{площ. } ABDA > 0.$$

(Действительно, при адиабатическом расширении AB $W_{eAB} < 0$; при изотермическом сжатии $W_{eDA} > 0$, но $W_{eDA} > |W_{eAB}|$; на изохоре же BD внешняя работа равна нулю. Таким образом, $W_e = W_{eAB} + W_{eDA} > 0$).

Ввиду того что из состояния B' на обратимой адиабате при установлении термической связи с источником возможно только изохорное приближение $B'D'$ к τ-изотерме, может быть также совершен необратимый цикл $AB'D'A$. Внешняя работа за этот цикл опять-таки положительна, так как

$$W_{eAB'} > |W_{eD'A}|.$$

Цикл $AD'B'A$ неосуществим ввиду того, что нельзя осуществить необратимый изохорный процесс $D'B'$, имея только один источник, температура которого $\tau = t_{D'}$ (через t всегда обозначается температура системы; $t_{D'}$ — температура системы в состоянии D').

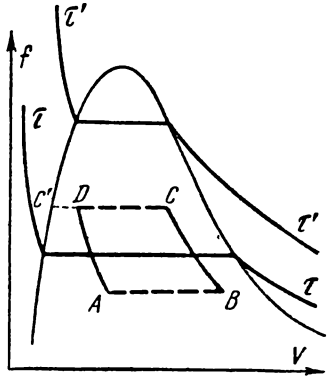
Таким образом, при наличии только одного источника цикл, состоящий из обратимой адиабаты, необратимой изохоры и обратимой изотермы (температура которой должна равняться температуре источника), может быть совершен идеальным газом только в направлении, противоположном движению часовой стрелки ($ABDA$, $AB'D'A$). При этом внешняя работа положительна.

Мы пришли бы к тому же результату, если бы этот цикл совершался не идеальным газом, а какой-либо другой системой, обратимые адиабата и изотерма которой располагаются так, как показано на фиг. 12-2.

3°. Рассмотрим цикл с одним источником в системе жидкость — пар (фиг. 12-3). Так как в этой системе давление — функция одной только температуры, то изотермы AB и CD вместе с тем и изобары. Обозначив температуры изотерм AB

и CD соответственно через t_A и t_C, замечаем, что $t_A<\tau<t_C$, т. е. температура источника выше t_A и ниже t_C.

Допустим, что A — равновесное состояние системы, а внешнее давление постоянно и равно давлению системы ($f_A = \text{const}$). Присоединим источник. Так как $\tau > t_A$, то система станет получать от источника положительное тепло, и поэтому начнется необратимый процесс парообразования по AB. В состоянии B отключим источник и произведем обратимо-адиабатическое повышение температуры по BC. В состоянии C присоединим источник. Теперь уже $t_C > \tau$, и поэтому полученное от источника тепло будет отрицательным; вследствие этого начнется необратимый процесс сжижения насыщенного пара по CD при постоянном внешнем давлении f_c. В состоянии D снова отключим источник и завершим цикл обратимо-адиабатическим понижением температуры по DA.



Фиг. 12-3.

Этот цикл ($ABCDA$) совершается против часовой стрелки; у нас нет средств осуществить цикл $ADCBA$ (по часовой стрелке), так как участок DC этого цикла невыполним. В самом деле, DC — процесс парообразования; его скрытая теплота положительна. Между тем при $t_D = t_C > \tau$ система может получать от источника только отрицательное тепло; поэтому при присоединенном к системе источнике из D может быть совершен изотермический процесс DC' сжижения насыщенного пара, а не DC.

В цикле $ABCDA$ процессы AB и CD необратимы и вследствие этого весь цикл необратим.

Внешняя работа за весь цикл

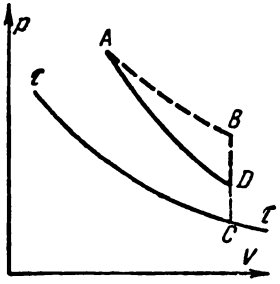
$$W_e > 0.$$

Итак, при наличии одного только источника система жидкость — пар может совершить необратимый цикл $ABCDA$ против часовой стрелки; внешняя работа этого цикла положительна.

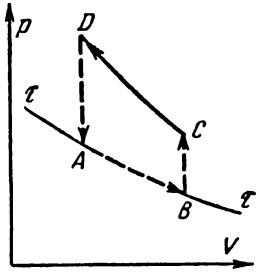
Следует обратить внимание на то, что если бы температура τ источника была ниже t_A или выше t_C (т. е. $\tau < t_A < t_C$ или $\tau > t_C > t_A$), то не удалось бы осуществить ни один из циклов $ABCDA$ или $ADCBA$. Пусть, например, температура источника равна τ' и $\tau' > t_C > t_A$ (фиг. 12-3). При этом система должна

была бы получать положительное тепло на обеих изотермах; поэтому на каждой изотерме происходило бы парообразование и таким образом осуществление цикла стало бы невозможным.

4°. При наличии одного только источника можно осуществить следующий трехпроцессный цикл в идеальном газе (фиг. 12-4): изотермическое расширение AB в пустоту, сопровождающееся понижением давления системы. Изохорное понижение BD температуры (здесь предполагается, что температура источника ниже температуры системы в состояниях B и D, т. е. $t_B > t_D > \tau$); следовательно, возможен только изохорный процесс BD, а процесс DB неосуществим.



Фиг. 12-4.



Фиг. 12-5.

Обратимо-адиабатическое сжатие DA, повышающее температуру, завершает цикл.

При расширении в пустоту (AB) и изохорном процессе внешняя работа равна нулю; при адиабатическом сжатии внешняя работа $W_{eDA} > 0$.

Следовательно, внешняя работа за весь этот цикл положительна:

$$W_e = W_{eDA} > 0.$$

5°. Для полноты рассмотрим еще один цикл с одним источником (фиг. 12-5).

Предположим, что идеальный газ, имеющий температуру источника $t_A = \tau$, совершает расширение в пустоту AB. В состоянии B начинается изохорный процесс BC, в котором какая-либо сила совершает положительную работу, преодолевая силы трения в системе, вследствие чего поднимается температура системы. В состоянии C начинается обратимо-адиабатическое сжатие CD. В состоянии D присоединяем источник и осуществляем изохорный процесс DA.

В этом цикле изохорный процесс DA и изодинамическое расширение AB не сопровождаются внешней работой; в течение изохоры BC внешняя сила совершает положительную

внешнюю работу; при обратимо-адиабатическом сжатии CD работа внешнего давления положительна. Следовательно, внешняя работа за весь цикл положительна:

$$W_e = W_{eBC} + W_{eCD} > 0.$$

В описанном цикле необратимы процессы AB, BC и DA.

12-5. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1°. Только что рассмотренные четыре цикла с одним источником имеют некоторые общие черты:

а) Все эти циклы необратимы, так как в каждом из них имеются необратимые процессы.

б) Во всех этих циклах внешняя работа положительна.

Причины, по которым указанные циклы совершаются в таком именно направлении, что внешняя работа оказывается положительной, весьма различны. Перечислим их:

1. Если равновесие системы нарушено присоединением к ней источника, температура которого отлична от температуры системы, то согласно [12-А] изохорный процесс сопровождается уменьшением абсолютного значения $|\tau - t|$ разности температур; увеличение $|\tau - t|$ невозможно.

2. При положительной разности $\tau - t$ тепло, полученное системой от источника, положительно (см. § 12-2,2°). При отрицательной разности $\tau - t$ это тепло отрицательно.

3. При $dU = 0$, $DQ = 0$, $DW_e = 0$ возможно только расширение, но не сжатие.

4. Работа внешних сил, затрачиваемая на трение, всегда положительна.

Отсюда следует, что изменение направления рассмотренных циклов с одним источником невозможно и внешняя работа в этих циклах всегда будет положительной.

Рассмотрим теперь цикл $BADCB$ с одним источником (фиг. 12-5). Здесь BA — обратимое изотермическое сжатие (причем внешняя работа этого процесса $W_{eBA} > 0$); AD — изохорное повышение температуры, вызванное затратой положительной внешней работы на преодоление внутреннего трения (так что $W_{eAD} > 0$); DC — обратимо-адиабатическое расширение, в котором работа внешнего давления отрицательна ($W_{eDC} < 0$), а CB — изохорное понижение температуры от t_C до $t_B < \tau$, вызванное присоединением источника к системе.

Таким образом, в этом цикле внешняя работа

$$W_e = W_{eBA} + W_{eAD} + W_{eDC}.$$

Так как $W_{eBA} > 0$, $W_{eAD} > 0$, а $W_{eDC} < 0$, то мы не имеем оснований утверждать, что и в этом необратимом цикле с одним источником внешняя работа будет положительной.

2°. При таких условиях, естественно, возникает вопрос: нет ли таких циклов с одним источником, в которых внешняя работа была бы отрицательной?

На этот вопрос дает отрицательный ответ второе начало (второй закон) термодинамики.

Прежде чем перейти к изложению этого закона, вспомним, что согласно первому началу (см. § 6-1,2°), если внешняя работа за цикл положительна, то полученное системой в течение этого цикла тепло отрицательно, и наоборот, т. е.

$$W_e + Q = 0. \tag{12-1}$$

Второй закон может быть сформулирован следующим образом:

> [12-Б] При наличии одного только источника тепла неосуществимы циклы, в которых внешняя работа отрицательна, а полученное от источника тепло — положительно.

Эту формулировку второго закона термодинамики часто называют постулатом Томсона. Существуют и другие формулировки этого закона, о которых будет сказано ниже. Все эти формулировки равноценны, так как, приняв одну из них, мы можем вывести другие.

Согласно постулату Томсона осуществимы только такие циклы с одним источником тепла, в которых внешняя работа неотрицательна, а тепло, полученное от источника, неположительно:

$$W_e \not< 0;\ Q \not> 0. \tag{12-2}$$

На основании (12-1) можно утверждать, что из требования относительно знака внешней работы ($W_e \not< 0$) вытекает требование относительно знака тепла ($Q \not> 0$). Поэтому каждое из них вполне выражает содержание постулата [12-Б]. Здесь упоминаются оба утверждения потому, что оба они применяются: в некоторых случаях удобно пользоваться первым из них ($W_e \not< 0$), в других — вторым ($Q \not> 0$).

3°. Из (12-2) следует, что: возможны только такие циклы с одним источником, в которых

$$W_e = 0 \text{ и } Q = 0 \tag{12-3}$$

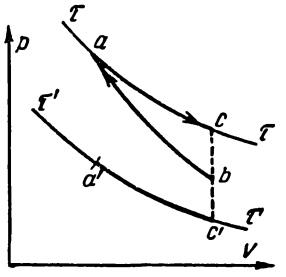
или

$$W_e > 0 \text{ и } Q < 0. \tag{12-4}$$

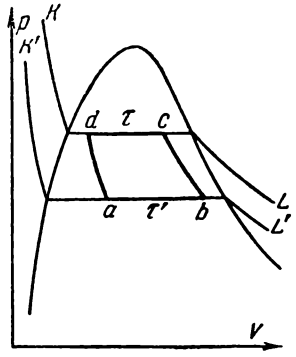
Мы вскоре покажем, что утверждение (12-4) справедливо в случае необратимых циклов с одним источником.

3°. В данной выше формулировке второго начала речь идет о циклах с одним источником. Чтобы показать влияние числа источников тепла на особенности и свойства циклов, рассмотрим снова некоторые из циклов (§ 12-4) в предположении, что в нашем распоряжении имеются два источника тепла.

Так, например, пусть у нас два источника, температуры которых τ и τ', причем $\tau > \tau'$. На фиг. 12-6 ac и $a'c'$ — изотермы рассматриваемой системы, температуры которых равны соот-



Фиг. 12-6.



Фиг. 12-7.

ветственно τ и τ'. Присоединим источник, температура которого τ, к системе и совершим обратимый изотермический процесс ac (фиг. 12-6). Заменим этот источник другим и совершим изохорный процесс cb (который будет необратимым, так как температура системы не равна температуре источника). Удалим источник и совершим обратимо-адиабатическое сжатие ba.

Процессы ac, cb и ba образуют цикл $acba$, описанный системой в направлении движения часовой стрелки. Сравнив с циклом $ABDA$ (фиг. 12-4), видим, что циклы $ABDA$ и $acba$ различаются только направлениями ($ABDA$ — против часовой стрелки, $acba$ — по часовой стрелке). Во всем же остальном они одинаковы: процессы ac и DA, ba и AB — обратимы, процессы cb и BD — необратимы, так как при этом тепло получается от источника, температура которого не равна температуре системы.

Пусть в системе жидкость — пар (фиг. 12-7) KL и $K'L'$ — изотермы, температуры которых τ и τ'. Присоединив к системе источник температуры τ, совершим обратимый изотермический процесс dc. Удалим источник и совершим обратимо-адиабатическое расширение cb. В состоянии b присоединим

второй источник и выполним обратимое изотермическое сжатие *ba*. В состоянии *a* изолируем систему от источника и завершим цикл обратимо-адиабатическим сжатием *ad*. Таким образом, используя два источника, мы осуществим обратимый цикл Карно *dcbad* по часовой стрелке. В этом цикле внешняя работа отрицательна, а тепло — положительно.

В цикле *dcbad* все процессы совершаются в направлении, обратном циклу *ABCDA* (фиг. 12-3). Кроме того, цикл *ABCDA*, совершенный против часовой стрелки при помощи одного источника, безусловно, необратим, так как положительное тепло на изотерме *AB* и отрицательное тепло на изотерме *CD* получаются от источника, температура которого не равна температуре системы.

В цикле *dcbad* температура каждой изотермы равна температуре соответствующего источника, поэтому этот цикл полностью обратим.

Рассмотренные здесь циклы (фиг. 12-6 и 12-7) позволяют прийти к следующим заключениям: при наличии двух источников, температуры которых подобраны соответствующим образом, любой цикл можно совершить в любом направлении (и по часовой стрелке и против часовой стрелки).

Если температуры изотерм цикла Карно равны соответственно температурам источников, можно обеспечить обратимость цикла. Вообще же два источника не могут обеспечить обратимость любого цикла; например, цикл *acba* (фиг. 12-6) необратим. Очевидно, при двух источниках внешняя работа за цикл может быть и отрицательной и положительной, так как согласно только что сказанному контур цикла можно обходить в любом направлении.

Таким образом, особенности циклов с одним источником не имеют места при двух источниках.

Нередко второе начало выражают следующим образом:

Вечный двигатель второго рода невозможен.

О том, что такое вечный двигатель первого и второго рода, см. конец § 6-1 и § 15-2,1°.

12-6. СЛЕДСТВИЯ ВТОРОГО НАЧАЛА

1°. Теорема.

[12-В]. Во всяком обратимом цикле с одним источником внешняя работа $W_e = 0$, теплота $Q = 0$.

Доказательство этой теоремы основано на том, что если обратимый цикл совершается в одном направлении, например по часовой стрелке, то он может совершаться и в противоположном направлении — против часовой стрелки. При изменении направления абсолютные значения теплоты и внешней ра-

боты сохраняются, изменяются только их знаки. Таким образом, назвав одно направление „прямым", а противоположное— „обращенным", можно утверждать, что если в прямом обратимом цикле теплота и внешняя работа соответственно Q и W_e, то в обращенном теплота Q' и внешняя работа W'_e будут:

$$Q' = -Q;\ W'_e = -W_e.$$

Предположим, что Q и W_e отличны от нуля. Тогда согласно [12-Б] должно быть:

$$Q<0;\ W_e>0, \tag{12-5}$$

а в обращенном цикле было бы:

$$Q'>0;\ W_e<0. \tag{12-6}$$

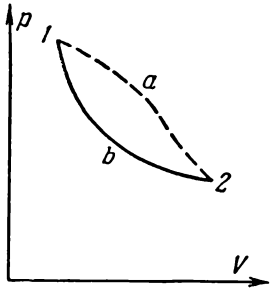
Последнее соотношение противоречит второму закону.

Следовательно, если неосуществимы циклы с одним источником, в которых имеют место неравенства (12-6), то неосуществимы и такие обратимые циклы с одним источником, в которых $Q<0$ и $W_e>0$.

Таким образом, возможны только такие обратимые циклы с одним источником, в которых $Q=0;\ W_e=0$. Это и есть теорема [12-В].

Отсюда в свою очередь вытекает, что неравенства (12-4) могут относиться только к необратимым циклам с одним источником, т. е.

[12-Г]. Во всяком необратимом цикле с одним источником тепла внешняя работа положительна, а тепло, полученное от источника, отрицательно.



Фиг. 12-8.

Циклы, рассмотренные в § 12-4, иллюстрируют это общее положение.

2° Раньше (§ 5-13,2° и 3°) были приведены примеры изотермических циклов, состоящих из двух или нескольких процессов.

Теперь рассмотрим цикл *1a2b1* (фиг. 12-8) с одним источником, в котором процесс *2b1* — обратимый и изотермический, а процесс *1a2* — необратим и в общем случае может не быть изотермическим. (Так, например, если газ, близкий к идеальному, расширяется в пустоту, причем сразу происходит конечное увеличение объема, то термометр сначала показывает падение температуры, и только спустя некоторое время после расширения температура возвращается к начальному значению.)

Имеем:

$$Q_{1a2b1} = Q_{1a2} + Q_{2b1},$$

и по [12-Г]

$$Q_{1a2b1} < 0.$$

Ввиду обратимости процесса *2b1* можно осуществить также и обратимый изотермический процесс *1b2*, причем

$$Q_{1b2} = -Q_{2b1}$$

Таким образом,

$$Q_{1a2} - Q_{1b2} < 0,$$

или

$$Q_{1a2} < Q_{1b2}.$$

Мы получили теорему:

[12-Д]. Когда начальная и конечная температуры системы одинаковы, а переход из начального состояния в конечное можно при наличии одного и того же источника осуществить и обратимым и каким-нибудь необратимым образом, теплота обратимого изотермического процесса больше теплоты необратимого.

Весьма важно иметь в виду, что в этой теореме речь идет не об абсолютном значении скрытой теплоты, а об ее алгебраическом значении. Поэтому, если теплота Q_{1b2} обратимого изотермического процесса *1b2* отрицательна, то теплота Q_{1a2} необратимого процесса тоже отрицательна, а абсолютное значение Q_{1a2} больше абсолютного значения Q_{1b2}, т. е. если

$$Q_{1b2} < 0, \text{ то } Q_{1a2} < 0 \text{ тоже, а } |Q_{1a2}| > |Q_{1b2}|$$

Если же скрытая теплота Q_{1b2} обратимого процесса положительна, то скрытая теплота Q_{1a2} необратимого процесса может быть и положительной и отрицательной.

[12-Е]. В условиях теоремы [12-Д] внешняя работа в обратимом процессе меньше, чем в необратимом.

Действительно, обозначив индексами 1 и 2 начальное и конечное состояния и попрежнему считая обратимым процесс *1b2*, имеем:

$$U_2 - U_1 = Q_{1b2} + W_{e1b2};$$
$$U_2 - U_1 = Q_{1a2} + W_{e1b2},$$

откуда

$$Q_{1b2} - Q_{1a2} = W_{e1a2} - W_{e1b2},$$

причем левая часть равенства положительна согласно [12-Д]. Следовательно, теорема [12-Е] доказана.

Пользуясь [12-Д] и [12-Е], нужно помнить, что в отдельных случаях необратимый процесс *1α2* может быть изотермическим.

3°. Теорема, параллельная теоремам [12-Д] и [12-Е].

[12-Ж]. Если одно и то же изменение состояния можно осуществить несколькими обратимыми изотермическими процессами, то скрытые теплоты всех этих обратимых процессов и затрачиваемая в них внешняя работа одинаковы.

Пусть $1\alpha 2\beta 1$ — обратимый изотермический цикл; разобьем мысленно этот цикл на участки $1\alpha 2$, $2\beta 1$.

Ввиду обратимости и изотермичности цикла $1\alpha 2\beta 1$ для его осуществления достаточно одного источника тепла; поэтому имеем на основании [12-В]:

$$Q_{1\alpha 2\beta 1} = Q_{1\alpha 2} + Q_{2\beta 1} = 0;$$
$$W_{e1\alpha 2\beta 1} = W_{e1\alpha 2} + W_{e2\beta 1} = 0.$$

Заменив процесс $2\beta 1$ процессом $1\beta 2$ и помня, что вследствие обратимости этих процессов $Q_{2\beta 1} = -Q_{1\beta 2}$ и $W_{e2\beta 1} = -W_{e2\beta 1}$, получаем из предыдущих двух равенств:

$$Q_{1\alpha 2} = Q_{1\beta 2};\ W_{e1\alpha 2} = W_{e1\beta 2},$$

что и требовалось доказать.

Теорема [12-Ж] имеет многочисленные и очень важные применения в химической термодинамике.

12-7. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОБРАТИМЫХ АДИАБАТ И ИЗОТЕРМ

1°. В течение всего изложения не раз затрагивался вопрос о взаимном расположении обратимых адиабаты и изотермы. Было показано, что этим расположением определяется ряд свойств систем. В идеальном газе и системах жидкость — пар, подробно рассмотренных нами, обратимая адиабата на диаграмме $p - V$ круче изотермы. Упоминались также случаи, когда один из участков обратимой адиабаты может совпадать с изотермой, т. е. когда в некоторой своей части обратимо-адиабатический процесс может оказаться и изотермическим.

Прежде чем вывести теорему, устанавливающую возможные случаи взаимного расположения обратимых адиабат и изотерм, остановимся на примере системы, в которой участок обратимой адиабаты совпадает с изотермой.

Как показано в § 5-1,3°, при определенных значениях p_0 и t_0 давления и температуры, лед, вода и ее пар сосуще-

ствуют в любых количествах, в частности массы одного или двух агрегатных состояний могут быть равны нулю. В этой системе можно осуществить различные обратимо-изотермические процессы: превращение воды в лед или в пар, превращение воды отчасти в лед, отчасти в пар и др.

Пусть при указанной температуре t_0 и под давлением $p_1 < p_0$ имеется насыщенный пар воды. Осуществим изотермическое сжатие *123456*.

На участке *12* этого сжатия давление поднимается от p_1 до p_0; скрытая теплота Q_{12} этого процесса отрицательна. На участке *23*, который будет изобарно-изотермическим ($p=p_0=$ $=$const; $t=t_0=$const), часть пара переходит в лед и, таким образом, образуется x *г* льда; скрытая теплота этого процесса отрицательна, т. е. $Q_{23}<0$.

На участке *34* (продолжая сжатие при $p=p_0=$const и $t=$ $=t_0=$const) превращаем и лед и пар в воду таким образом, что 1 *г* воды образуется из x *г* льда и y *г* пара (т. е. $x+$ $+y=1$), причем положительная правильная дробь y выбирается по нашему усмотрению. Если λ и L — соответственно удельные скрытые теплоты таяния льда и сжижения пара ($\lambda>0$; $L<0; \lambda<|L|$ то теплота образования 1 *г* воды равна: $x\lambda+yL=y(L-\lambda)+\lambda$. При $y=\frac{\lambda}{\lambda-L}$ теплота образования воды будет равна нулю, т. е. процесс *34* будет не только изобарно-изотермическим, но и адиабатическим ($Q_{34}=0$). Участок *34* сжатия продолжим до полного исчезновения льда.

На участке *45* система состоит из насыщенных воды и ее пара; поэтому изобарно-изотермическое сжатие приведет к постепенному сжатию всего пара в воду.

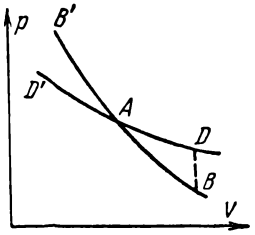
На участке *56* изотермическое сжатие воды вызовет быстрое повышение давления; скрытая теплота этого участка $Q_{56}<0$.

Посредством только что рассмотренного изотермического сжатия *123456* нам удалось перевести пар в воду таким образом, что на участках *12* и *56* давление возрастает, а скрытые теплоты Q_{12} и Q_{56} отрицательны. Участки *23*, *34* и *45* являются изобарно-изотермическими; скрытые теплоты Q_{23} и Q_{45} отрицательны, а $Q_{34}=0$. Следовательно, участок *34* является также и адиабатическим.

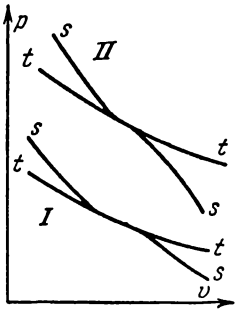
Представим обратимо-адиабатический процесс *A34B*, в котором участок *34*, только что описанный, продолжен по обе стороны.

На участке *A3*, в системе лед — пар, пар адиабатически превращается частично в лед, температура повышается. На участке *4B*, в системе вода — пар, пар адиабатически переходит в воду, температура повышается.

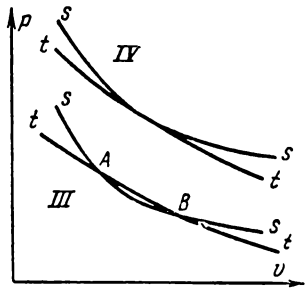
Итак, рассматривая систему лед — вода — пар, мы убеждаемся, что существуют системы, в которых один из участков обратимо-адиабатического процесса может оказаться изотермическим (в рассмотренном примере обратимая адиабата *A34B* и обратимая изотерма *123456* имеют общий адиабатно-изотермический участок *34*).



Фиг. 12-9.



Фиг. 12-10.



Фиг. 12-11.

Таким образом, обратимые изотерма и адиабата могут иметь общую точку (пересечение или касание) или общий участок (фиг. 12-10). Могут ли эти линии иметь несколько отдельных (дискретных) общих точек? Могут ли, например, обратимые адиабата и изотерма иметь несколько точек пересечения (фиг. 12-11)? Следующая теорема дает исчерпывающий ответ на эти вопросы.

2°. Теорема

[12-З]. Систем, в которых на диаграмме $p - V$ обратимая изотерма круче обратимой адиабаты, не существует.

Для доказательства предположим, наоборот, что такие системы существуют, и пусть (фиг. 12-9) $B'AB$ — изотерма, температура которой равна температуре τ источника, а $D'AD$ — обратимая адиабата; DB — изохора. Осуществив обратимо-адиабатическое увеличение объема, установим общение с источником, температура которого τ; по совершении необратимо-изохорного процесса DB выполним еще обратимо-изотермическое сжатие BA.

Таким образом, мы бы совершили необратимый цикл с одним источником, причем внешняя работа W_e в течение этого цикла была бы отрицательной, так как

$$W_e = W_{eAD} + W_{eBA};\ W_{eAD} < 0;\ W_{eBA} > 0;\ |W_{eAD}| > W_{eBA}.$$

Этот результат противоречит постулату [12-Б] и был нами получен в предположении, что изотерма круче адиабаты

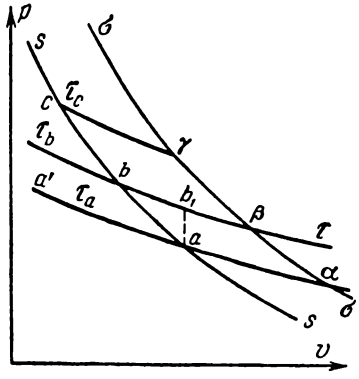
Следовательно, предположение неправильно — теорема доказана.

Следует отметить, что при совпадении участка обратимой адиабаты с изотермой этот участок адиабаты может рассматриваться как изотерма, на которой все скрытые теплоты равны нулю. В этом случае мы бы имели обратимый цикл ABA (так как B совпадала бы с D и в виду этого не было бы необратимого изохорного процесса DB), в котором $W_e = 0$ (и $Q=0$). Согласно [12-В] такой цикл нисколько не противоречит второму началу. Совпадение обратимой адиабаты с изотермой, как уже показано, иногда имеет место в действительности.

Из теоремы [12-З] следует:

[12-И]. Обратимые адиабата и изотерма могут иметь только одну общую точку или один общий участок.

В самом деле, представим, что обратимые адиабата и изотерма имеют две дискретные общие точки, например две точки пересечения: A и B (фиг. 12-11), на которой ss — обратимая адиабата: tt — изотерма).



Фиг. 12-12.

Очевидно, если в состоянии A обратимая адиабата круче изотермы, то в B она неизбежно должна быть положе изотермы, что противоречит только что доказанному.

Таким же образом можно доказать невозможность наличия на одной обратимой адиабате двух участков, общих с одной и той же изотермой.

Итак, кроме случая, изображенного на фиг. 12-9, возможны случаи I и II на фиг. 12-10; случаи же III и IV (фиг. 12-11) не могут иметь места.

3°. Пусть s и σ — обратимые адиабаты (фиг. 12-12).

Точки адиабаты s будем обозначать латинскими буквами (например, a, b, c ...), а точки σ — греческими (α, β, γ ...) (фиг. 12-12).

Обозначим через $a\alpha$, $b\beta$, $c\gamma$ обратимые изотермы. Изотермы, начинающиеся на одной и той же обратимой адиабате и направленные к другой обратимой адиабате, назовем одинаково направленными.

Например, изотермы $a\alpha$, $b\beta$, начинающиеся на s и направленные к σ, будут одинаково направленными. Наоборот, αa и βb или aa' — противоположно направленные изотермы.

Докажем следующую, весьма важную теорему:

[12-К]. Между двумя обратимыми адиабатами скрытые теплоты обратимых одинаково направленных изотермических процессов всегда имеют одинаковые знаки.

Чтобы в этом убедиться, предположим обратное: допустим, что скрытые теплоты $Q_{a\alpha}$ и $Q_{c\gamma}$ одинаково направленных обратимых процессов имеют различные знаки (например, $Q_{a\alpha}>0$; $Q_{c\gamma}<0$). Тогда между изотермами $c\gamma$ и $a\alpha$ в силу непрерывности должна существовать изотерма $b\beta$, для которой $Q_{b\beta}=0$; поэтому можно было бы осуществить цикл abb_1a, располагая только одним источником с температурой τ_a, соответствующей изотерме $a\alpha$. В самом деле, можно было бы сжать систему по обратимой адиабате ab, дать ей возможность расширяться по обратимой изотерме bb_1, для чего не потребовалось бы никакого источника, а затем, воспользовавшись источником, охладить систему по необратимой изохоре b_1a, теплота которой Q_{b_1a}. В течение этого необратимого цикла внешняя работа была бы отрицательной, что противоречит постулату [12-Б].

Поэтому допущение, что $Q_{a\alpha}$ и $Q_{c\gamma}$ могут иметь различные знаки, неправильно. Теорема доказана. [12-К] — более общая теорема, чем [7-Е]. Из [12-К] вытекает:

[12-Л]. Во всяком обратимом цикле Карно скрытые теплоты на двух изотермах должны быть разных знаков.

Это непосредственно следует из того, что изотермы цикла Карно всегда противоположно направлены.

12·8. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОБРАТИМЫХ АДИАБАТ И ИЗОТЕРМ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

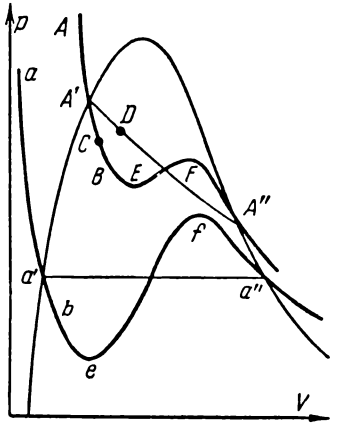
Теорема [12-З] имеет интересные применения.

Мы уже знаем, что необратимые адиабатические процессы, начатые из одного и того же состояния системы, могут быть весьма различными. Следовательно, из одной точки можно провести сколько угодно необратимых адиабат. Например, если внешнее давление f постоянно, но не равно давлению системы ($f\neq p$), то каждому постоянному значению внешнего давления $f_1=\text{const}$, $f_2=\text{const}$ соответствует своя адиабата в термически изолированной системе.

Обратимая же адиабата в большинстве случаев оказывается единственной; но известны случаи, когда из одной точки исходят две обратимые адиабаты. Приведем два примера.

На фиг. 12-13 aa' — обратимое изотермическое расширение ненасыщенной жидкости; точка a' находится на ветви жидкости. При продолжении изотермического расширения процесс может совершаться по линии $a'a''$ или по линии $a'b$, являющейся продолжением aa'. На $a'a''$ система перестает быть однородной: происходит изобарно-изотермическое образование пара. На линии $a'b$ жидкость остается однородной и ненасыщенной (т. е. не могущей быть в равновесии с паром), давление падает, а пар не образуется.

Явление, вполне аналогичное этому, имеет место при обратимо-адиабатическом расширении ненасыщенной жидкости по AA', где A' — точка на ветви жидкости. Продолжая обратимо-адиабатическое расширение, мы получим линию $A'A''$ или $A'B$. (Нужно иметь в виду, что участок EF адиабаты $A'CBEFA''$ вовсе неосуществим, как и участок ef изотермы, вследствие неустойчивости равновесия на этих участках.) Процесс $A'A''$ аналогичен $a'a''$: на $A'A''$ давление и температура падают, образуется пар; $A'A''$ — это обратимая адиабата, которую постоянно рассматривают в теплотехнике. Участок $A'B$, составляющий продолжение линии AA', аналогичен участку $a'b$: на $A'B$ жидкость остается однородной; давление и температура падают, пар не образуется. Таким образом, из состояния A' исходят две обратимые адиабаты: $A'A''$, $A'B$. На обеих адиабатах температура изменяется. Выбрав на них по одной точке (C и D), в которых температура одна и та же, можем провести изотерму CD. Так как на всей адиабате $A'B$ жидкость находится в ненасыщенном состоянии (т. е. не может быть в равновесии с паром), то изотерма CD, на которой должно произойти образование пара, не может быть обратимой.



Фиг. 12-13.

В § 12-7 было показано, что если в системе, состоящей в начальный момент из льда и пара, осуществить изобарно-изотермическое сжатие, в течение которого и лед и пар превращаются в воду, то можно так подобрать количества льда и пара, превращающиеся в воду, что процесс окажется адиабатическим.

Однако в системе лед — пар можно осуществить и другое обратимое адиабатическое сжатие, при котором пар превращается в лед. На этой адиабате температура и давление поднимаются (совершенно так же, как в системе жидкость —

пар при обратимо-адиабатическом переводе пара в жидкое состояние). Таким образом, и в системе лед — пар, исходя из одного и того же состояния, можно осуществить два обратимо-адиабатических процесса: изобарно-изотермическое образование воды из льда и пара и превращение пара в лед. Так как первый процесс изотермический, а во втором температура повышается, то на этих двух адиабатах нет точек с одинаковой температурой, и поэтому нельзя осуществить изотермический переход от одной адиабаты к другой.

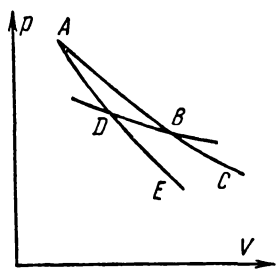
Следующая теорема обобщает результаты, к которым привело нас рассмотрение этих двух примеров.

Теорема:

[12-М]. В системах, в которых все изотермические процессы могут быть выполнены обратимым образом, невозможно существование двух обратимых адиабат, исходящих из одной точки.

Исходя из одного и того же состояния, можно осуществить два различных обратимо-адиабатических процесса только в том случае, если невозможен обратимый изотермический переход от одной из адиабат к другой.

Прежде чем перейти к доказательству этой теоремы, заметим, что обратимое осуществление всех изотермических изменений состояния мыслимо к любой однородной жидкости, любом однородном газе при постоянстве их состава. Например, в газе неизменного химического состава при всякой температуре выше критической изотермические процессы могут вызвать только изменения объема и давления. Эти же изменения всегда можно выполнить обратимым образом.



Фиг. 12-14.

Допустим, система такова, что все изотермические процессы можно осуществить обратимым образом. Предположим, что в такой системе возможны две обратимые адиабаты: *ABC* и *ADE*, исходящие из точки *A* (фиг. 12-14).

Ввиду обратимости обоих этих процессов можно изменить направление одного из них, например *ADE*; тогда получим обратимый адиабатический процесс *EDABC*. Если в точках *B* и *D* температуры системы одинаковы, то согласно нашему допущению изотерма *BD* может считаться обратимой, и тогда окажется, что обратимые адиабата *EDABC* и изотерма *BD* имеют две общие точки. Это противоречит теореме [12-З]. Поэтому в системах, где все изотермические процессы могут быть осуществлены обратимым образом, из одной точки мо-

жет исходить только одна обратимая адиабата (а не две) в таких системах обратимая адиабата — единственная.

Предположим, что в системе не все изотермические процессы могут быть выполнены обратимым способом.

Тогда возможны два случая: на адиабатах ADE и AEC нет точек с одинаковыми температурами или же температуры в каких-либо точках D и B одинаковы, но изотерма DB необратима. Ни один из этих случаев не противоречит теореме [12-З], поэтому оба случая могут иметь место.

К первому случаю относятся, например, обратимые адиабаты в системе лед — пар, когда в общей точке A температура и давление таковы, что возможно сосуществование льда, пара и воды; ко второму случаю относятся обратимые адиабаты в системе жидкость — пар (фиг. 12-13).

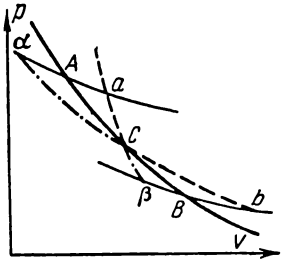
Пользуясь теоремой [12-З], можно доказать также следующую теорему, параллельную [12-М]:

[12-Н]. Если, исходя из одного состояния, можно осуществить два различных обратимых изотермических процесса, то посредством обратимого адиабатического процесса нельзя перейти от одной из этих изотерм к другой.

Иллюстрацией к этой теореме могут служить изотермы $a'a''$ и $a'b$ в системе жидкость — пар (фиг. 12-13). На изотерме $a'b$ жидкость находится в ненасыщенном состоянии, т. е. не может быть в равновесии с паром; поэтому никакой процесс между двумя этими изотермами не может оказаться обратимым.

12-9. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ АДИАБАТЫ

1° Мы уже знаем, что из одной точки можно провести сколько угодно необратимых адиабат; ни одна из них не совпадает с обратимой адиабатой. Пусть (фиг. 12-15) ACB — обратимая адиабата; Cb, $C\beta$, Ca, $C\alpha$ — какие-нибудь из мыслимых необратимых адиабат, причем первые две (Cb и $C\beta$) соответствуют понижению, а вторые две (Ca и $C\alpha$) — повышению давления.



Фиг. 12-15.

Покажем, опираясь на второе начало, что из этих четырех необратимых адиабат осуществимыми являются только две, расположенные по одну сторону от обратимой адиабаты ACB: Cb и Ca или $C\beta$ и $C\alpha$.

Чтобы установить признак осуществимости необратимых адиабат, проведем обратимые изотермы βBb и αAa и рассмотрим необратимые циклы с одним источником: $C\beta BC$,

$CbBC$, $C\alpha AC$, $CaAC$. Предположим, что в рассматриваемой системе скрытые теплоты одинаково направленных изотерм βBb и αAa положительны, т. е. $Q_{\beta Bb}>0$, $Q_{\alpha Aa}>0$. Это значит, что положительная скрытая теплота l соответствует изотермическому увеличению объема.

Все эти циклы ($C\beta bC$ и другие три) — трехпроцессные: в каждом из них две адиабаты (обратимая и необратимая) и обратимая изотерма. Например, в цикле $CbBC$ Cb — необратимая адиабата; bB — изотерма, теплота которого Q_{bB} отрицательна, и BC — обратимая адиабата. Q_{bB}, очевидно, является вместе с тем теплотой за весь цикл $CbBC$. Эту теплоту обозначим через Q_b.

Рассмотрев все циклы, имеем:
теплота цикла $CbBC$

$$Q_b = Q_{bB} < 0, \text{ так как } Q_{Bb} > 0;$$

цикла $CaAC$

$$Q_a = Q_{aA} < 0, \text{ так как } Q_{Aa} > 0;$$

цикла $C\beta BC$

$$Q_\beta = Q_{\beta B} > 0;$$

цикла $C\alpha AC$

$$Q_\alpha = Q_{\alpha A} > 0.$$

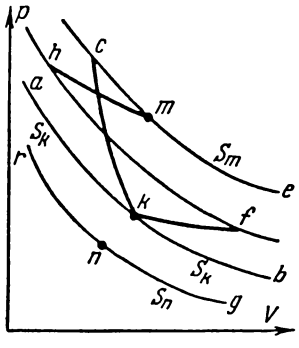
Так как все эти циклы — с одним источником, то согласно постулату Томсона первые два цикла возможны, а вторые два — неосуществимы. Неосуществимость каждого из двух циклов нужно приписать неосуществимости соответствующей необратимой адиабаты.

Таким образом, если при уменьшении давления необратимой адиабатой оказывается Cb, то при увеличении давления необратимой адиабатой будет не $C\alpha$ — как могло бы казаться — а Ca: все необратимые адиабаты, исходящие из точки C обратимой адиабаты, располагаются по одну и ту же сторону от нее (независимо от того уменьшается или увеличивается давление на необратимой адиабате).

Здесь мы рассматривали адиабаты на диаграмме $p-V$ В наиболее общем случае мы могли бы ввести в рассмотрение другие диаграммы и пришли бы в самом общем виде к следующей теореме:

[12-О]. Все необратимые адиабаты, исходящие из точек, принадлежащих обратимой адиабате, независимо от знака приращения признаков располагаются по одну сторону обратимой адиабаты и именно таким образом, чтобы скрытая теплота обратимого изотермического перехода от обратимой адиабаты к необратимой была положительной.

2°. Постулат Каратеодори. Теорема [12-О] позволяет ответить на следующий вопрос: можно ли посредством одного или нескольких последовательных адиабатических процессов перевести систему из данного состояния в другое, тоже данное. Так, например, пусть следует адиабатическим образом перевести систему из состояния k в состояние m (фиг. 12-16). Проведем через k и m обратимые адиабаты akb и cme, которые соответственно обозначим через S_k и S_m. Предположим, что скрытая теплота обратимо-изотермического перехода от адиабаты S_k к адиабате S_m положительна.



Фиг. 12-16.

Если S_k и S_m не совпадают, то можно поступить так: осуществить необратимую адиабату kc и затем участок cm адиабаты S_m. В этом случае переход из состояния k в состояние m был бы осуществлен посредством двух адиабатических процессов: необратимого адиабатического процесса kc и обратимого адиабатического процесса cm.

Можно было бы поступить и иначе: осуществить необратимый адиабатический процесс kf, затем обратимый адиабатический процесс fh и, наконец, необратимый адиабатический процесс hm.

Очевидно, можно как угодно увеличить число адиабатических процессов; можно также все адиабатические процессы выбрать необратимыми (если m не лежит на S_k).

Рассмотрим теперь состояние n, выбранное так, что S_k лежит между S_m и обратимой адиабатой $rng\,(S_n)$.

В этом случае скрытые теплоты обратимо-изотермических переходов от S_k к S_m и от S_k к S_n будут иметь различные знаки. Выше мы приняли теплоту первого перехода (от S_k к S_m) положительной. Следовательно, все необратимые адиабаты, исходящие из точек S_k, направлены к S_m (фиг. 12-16). Необратимых адиабат, направленных к S_n, нет. Поэтому переход от k к n посредством одного или нескольких адиабатических процессов невозможен.

Мы можем высказать следующий совершенно общий результат:

[12-П]. Если состояния k и m таковы, что скрытая теплота обратимого изотермического перехода от S_k к S_m положительна, то состояние m достижимо из k и

любой точки S_k посредством произвольной последовательности адиабатических процессов, из которых некоторые должны быть необратимыми. Если состояние n таково, что скрытая теплота обратимо-изотермического перехода от S_k к S_n отрицательна, то посредством одних только адиабатических процессов нельзя перевести систему из k в n (или от S_k к S_n).

Эта теорема, являющаяся, как мы видим, непосредственным следствием [12-О] и, значит, постулата Томсона, была высказана в качестве самостоятельного постулата Каратеодори (1909 г.) и приводит к части результатов, вытекающих из постулата Томсона.

Каратеодори высказал свой постулат в следующей форме:

[12-Р]. В окрестности любого состояния k существуют состояния, адиабатно-недостижимые из k.

Область состояний, адиабатно недостижимых из k, отделяется от области адиабатно достижимых из k состояний обратимой адиабатой S_k. В нашем случае (фиг. 12-16) точки, расположенные правее S_k, адиабатно достижимы из k; точки же, расположенные левее S_k, адиабатно недостижимы из k.

3°. Возьмем два состояния k и m. Пусть теплота обратимо-изотермического перехода от k к m положительна. Тогда теплота обратимо-изотермического перехода от S_m к S_k будет отрицательной. Таким образом, по теореме [12-П], если состояние m адиабатно достижимо из k, то k — адиабатно недостижимо из m. Отсюда непосредственно вытекает важное следствие:

[12-С]. Необратимые адиабатные циклы неосуществимы.

12-10. ПОСТУЛАТ КЛАУЗИУСА

1° Вместо постулата Томсона в основание второго начала может быть положен „постулат Клаузиуса".

Прежде чем дать его формулировку, рассмотрим следующий процесс.

Пусть тела A и B заключены в адиабатную оболочку и температура тела A выше температуры B ($t_A > t_B$). При этом теплота будет переходить от A к B посредством теплопроводности или посредством лучеиспускания, окружающая же, среда, от которой A и B отделены адиабатной оболочкой-вовсе не будет изменяться.

Для последующего нам достаточно предположить, что окружающей средой является произвольная система σ. Обо-

значим количества теплоты, полученные телами A и B (друг от друга и от σ), через λ_A и λ_B. Сказанное выше можно записать так:

При наличии адиабатной оболочки, отделяющей A и B от σ:

α) $\lambda_A+\lambda_B=0$, и если $t_A>t_B$, то $\lambda_A<0$; $\lambda_B>0$;

β) состояние системы σ не изменяется;

γ) внешние силы, приложенные к σ, работы не совершают.

Заметим, что нас интересует окончательный результат, а не промежуточные состояния. Поэтому пп. „β“ и „γ“ могут быть соответственно заменены следующим образом:

β') состояние системы σ не изменяется или σ, претерпев изменения, возвращается в исходное состояние;

γ') внешние силы, приложенные к σ, вовсе не совершают работы или же совершают работу, но сумма работ равняется нулю.

„Пункты „β“ и „γ“ означают, что система σ вовсе не изменяется или совершает цикл, в течение которого внешняя работа равна нулю.

Таким образом, если мы имеем в виду только окончательные результаты, то совокупность условий „α“, „β“ и „γ“ равноценна совокупности „α'“, „β'“ и „γ'“.

Многочисленные примеры убеждают нас в том, что результаты „α“, „β“ и „γ“ могут быть достигнуты не только при наличии оболочки, в которую заключены тела A и B, но и тогда, когда тела A и B не находятся в тепловом общении друг с другом, а каждое из них может быть приведено в тепловое общение с системой σ.

Прежде чем рассмотреть примеры, выясним, существует ли связь между условиями „α“, „β“ и „γ“.

Обозначим индексами $н$ и $к$ начальное и конечное состояния системы σ; тогда согласно первому началу

$$U_к-U_н=Q_{нк}+W_{енк}.$$

Так как переход теплоты может иметь место только между тремя рассматриваемыми нами телами A, B и σ, то, очевидно,

$$Q_{нк}+\lambda_A+\lambda_B=0, \tag{12-7}$$

и поэтому предыдущее равенство примет вид:

$$(\lambda_A+\lambda_B)+U_к-U_н=W_{енк}. \tag{12-8}$$

Если „β'“ выполнено, т. е. состояния системы в начале и конце одинаковы, то $U_к=U_н$ и $U_к-U_н=0$; если выполнено „γ'“, то $W_{енк}=0$. Таким образом, если имеет место „α“, т. е.

одно из тел A или B получило столько теплоты, сколько потеряло другое ($\lambda_A + \lambda_B = 0$), то $U_к - U_н = W_{енк}$; следовательно,

$$U_к - U_н = 0; \quad W_{енк} = 0$$

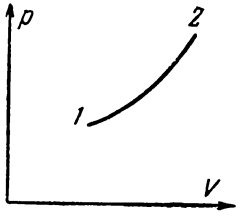
или

$$U_к - U_н \neq 0; \quad W_{енк} \neq 0,$$

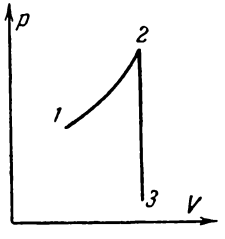
т. е. при наличии „α" условия „β'" и „γ'" должны быть выполнены одновременно или ни одно из них не имеет места.

Примеры, которые мы теперь рассмотрим, выявят принципиальную разницу между двумя случаями, когда „α", „β'" и „γ'" имеют место одновременно и когда „α" соблюдено, а „β'" и „γ'" не соблюдены.

2°. **Примеры.** I. Температуру системы σ обозначим через t. Пусть $t_A > t > t_B$. Заключим A и σ в адиабатную оболочку и осуществим в σ процесс *12* (фиг. 12-17). В этом процессе $\lambda_A < 0$, так как $t_A > t$. Затем включим в адиабатную оболочку B и σ и осуществим процесс *21*, в котором $\lambda_B > 0$, так как $t > t_B$.



Фиг. 12-17.



Фиг. 12-18.

В результате этих процессов σ оказывается в исходном состоянии, и поэтому $U_к = U_н$; внешняя работа $W_{енк} = W_{e12} + W_{e21} = 0$, тепло $Q_{нк} = Q_{12} + Q_{21} = 0$. Согласно (12-7) или (12-8)

$$\lambda_A + \lambda_B = 0,$$

причем

$$\lambda_A < 0; \ \lambda_B > 0; \ t_A > t_B.$$

Таким образом, в этом случае условия „α", „β'" и „γ'" соблюдены.

II. Снова $t_A > t > t_B$; системы σ и A заключены в адиабатную оболочку, в системе совершается процесс *12* (фиг. 12-18), в котором $\lambda_A < 0$, так как $t_A > t$.

Затем заключаем в адиабатную оболочку B и σ и осуществляем изохорное понижение *23* температуры σ, причем $\lambda_B > 0$, так как $t > t_B$. Процесс *23* может быть прекращен в состоянии *3*, выбранном так, что $Q_{12} + Q_{23} = 0$; тогда по (12-7)

$$\lambda_A + \lambda_B = 0, \text{ причем } \lambda_A < 0; \ \lambda_B > 0; \ t_A > t_B.$$

Но здесь состояние *3* не совпадает с состоянием *1*; $U_к \neq U_к$; $W_{екк}=W_{e12}\neq 0$. Следовательно, в этом примере условие «α» соблюдено, а «β'» и «γ'» не соблюдены.

III. $t_A > t_B$. Начальная температура системы может быть какой угодно; пусть, например, $t > t_A$. Тогда (фиг. 12-19) сначала осуществляем обратимый адиабатический процесс *12* в направлении понижения температуры системы σ. Выберем состояние *2* так, чтобы температура t_2 системы была немного ниже t_A. Заключим A и σ в общую адиабатную оболочку и осуществим изотермический процесс *23*, в котором

$$\lambda_A < 0, \text{ так как } t_A > t_2 \text{ и } Q_{23} + \lambda_A = 0.$$

Затем выполним адиабатный процесс *34*, доводящий температуру σ до значения t_4, незначительно превышающего t_B. Наконец (заключив B и σ в адиабатную оболочку), произведем изотермический процесс *45*, в котором

$$\lambda_B > 0 \text{ (так как } t_B < t_4) \text{ и } Q_{45} + \lambda_B = 0.$$

Состояние *5* выберем так, чтобы $Q_{45} = -Q_{23}$.

В результате процессов *12*, *23*, *34*, *45*

$$Q_{кк}=Q_{23}+Q_{45}=0$$

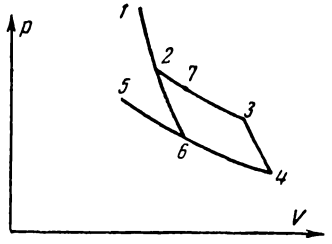
и согласно (12-7)

$$\lambda_A+\lambda_B=0;\ \lambda_A<0;\ \lambda_B>0;\ t_A>t_B.$$

Следовательно, здесь условие „α" соблюдено; условия же „β'" и „γ'" не выполнены, так как

$$W_{екк}=W_{e12345}\neq 0.$$

Нужно обратить внимание на то, что адиабатический процесс *12* можно продолжить до точки *6*, в которой температура системы несколько ниже t_B. Тогда можно осуществить процессы *64*, *43*, *37*, в результате которых $Q_{64}+Q_{87}=0$, и согласно (12-7) снова $\lambda_A+\lambda_B=0$; но теперь $\lambda_B<0$ и $\lambda_A>0$ хотя $t_A>t_B$.



Фиг. 12-19.

Мы видим, что в результате последовательности процессов *16*, *64*, *43*, *37* менее теплое тело B теряет столько теплоты, сколько получает более теплое тело A. Вместе с тем здесь не соблюдены условия „β'", „γ'".

IV. Рассмотрим следующий эксперимент. Груз опускается и приводит в движение валик с лопатками и реальный газ σ. При достаточно малом весе груза скорости всех этих движений будут очень малы, и если цилиндр заключен в адиабатную оболочку, то температура газа будет повышаться.

Если же цилиндр находится не в адиабатной оболочке, а в тепловом общении с телом A, температура которого несколько ниже температуры газа, то последний будет отдавать теплоту ($DQ<0$) телу A. При подходящем подборе разности $t-t_A$ внутренняя энергия газа будет оставаться неизменной и, следовательно, $dU=DQ+DW_e=0$. При постоянных же объеме и внутренней энергии окажутся неизменными его температура состояние.

В этих условиях падение груза на высоту $h = h_2 - h_1$ сопровождается положительной внешней работой $W_{e12} = P(h_2 - h_1)$, где P — вес груза, и при неизменном состоянии газа σ

$$Q_{12} + W_{e12} = 0,$$

а теплота λ_{A12}, полученная телом A, положительна ($\lambda_{A12} = -Q_{12} > 0$).

Таким образом, $\lambda_{A12} = W_{e12}$.

После того как груз опустился на высоту h, осуществим в системе σ обратимый цикл Карно, в котором внешняя работа отрицательна, а температуры внешней и нижней изотерм соответственно равны t' и t'', причем t' ничтожно мало отличается от t_A, а t''—от t_B и

$$t_A - t' > 0;\ t'' - t_B > 0.$$

Обозначив величины, относящиеся к циклу Карно, индексом C, имеем: внешняя работа за весь цикл $W_{eC} < 0$; на верхней изотерме система получает тепло от тела A, $\lambda_{AC} < 0$; на нижней изотерме тепло Q_C'', полученное системой от тела B, отрицательно, т. е.

$$Q_C'' + \lambda_{BC} = 0;\quad Q_C'' < 0;\quad \lambda_{BC} > 0.$$

Из теории цикла Карно известно (см. гл. 13), что

$$Q_C'' = W_{eC}\frac{T_B}{T_A - T_B},\quad \text{или}\quad \lambda_{BC} = -W_{eC}\frac{T_B}{T_A - T_B}. \tag{12-9}$$

В течение опускания груза и следующего за этим цикла Карно внешняя работа $W_e = W_{e12} + W_{eC}$; тело A получило количество теплоты $\lambda_A = \lambda_{A12} + \lambda_{AC}$, причем $\lambda_{A12} > 0$; $\lambda_{AC} < 0$; тело B получило количество теплоты $\lambda_B = \lambda_{BC} > 0$.

Всегда можно выбрать высоту $h = h_2 - h_1$ так, что $W_e = W_{e12} + W_{eC} = 0$. Тогда, так как система σ вернулась в исходное состояние, по (12-7)

$$\lambda_A + \lambda_B = 0.$$

Но $\lambda_B > 0$; следовательно, $\lambda_A < 0$, причем $t_A > t_B$.

Таким образом, в этом примере тоже условия „α“, „β'“ и „γ'“ выполнены.

V. В только что рассмотренном примере, каковы бы ни были вязкость и трение, всегда можно выбрать вес P груза настолько большим, чтобы он стал спускаться. Обратное, т. е. самопроизвольное вращение валика в таком направлении, чтобы груз стал подниматься, невозможно.

Но посмотрим, к каким результатам привел бы этот в действительности неосуществимый самопроизвольный подъем груза на высоту $h = h_1 - h_2$. При этом внешняя работа W_{e21} была бы отрицательной и состояние системы σ оказалось бы неизменным только при условии, что $Q_{21} > 0$, т. е. σ должна была бы получить теплоту Q_{21} от тела A; следовательно, $\lambda_{A21} < 0$ и $\lambda_{A21} = W_{e21}$.

Теперь, для того чтобы удовлетворить условию γ', мы должны были бы совершить цикл Карно в таком направлении, чтобы $W_{eC} > 0$. Ввиду этого все величины, связанные с циклом Карно, изменят свои знаки. В результате после воображаемого подъема груза и цикла Карно условия „β'“ и „γ'“ будут соблюдены. Но вместо „α“ будем иметь:

$$\lambda_A = \lambda_{A21} + \lambda_C;\quad \lambda_B = \lambda_{BC};$$
$$\lambda_B + \lambda_A = 0;\quad \lambda_B < 0;\quad \lambda_A > 0 \text{ при } t_A > t_B,$$

т. е. тело B, температура которого ниже, потеряло бы столько теплоты, сколько получило более теплое тело A.

Нужно, однако, напомнить, что этот результат невозможен, так как он является следствием воображаемого, в действительности неосуществимого самопроизвольного подъема груза.

VI. Пусть в произвольной системе произойдет расширение в пустоту *01*. При этом, как известно,

$$W_{e01}=0;\quad Q_{01}=0;\quad dU=0;\quad dV>0.$$

Следовательно, процесс *01* происходит без участия тел A и B ($\lambda_{A01}=0$; $\lambda_{B01}=0$). После этого осуществим изодинамическое сжатие *12*, причем:

$$V_2=V_0,\ DW_e>0;\quad DW_e+DQ=0;\quad DQ<0.$$

Пусть тепло, выделяемое системой в процессе *12*, получает тело A ($\lambda_{A12}\neq 0$). Так как процессы *01* и *02* — изодинамические ($U_0=U_2$) и, кроме того, $V_2=V_0$, то, следовательно, состояния системы *0* и *2* одинаковы. По (12-8)

$$\lambda_{A12}=W_{e12}>0 \tag{12-10}$$

(так как тело B не участвовало, $\lambda_{B01}=0$ и $\lambda_{B12}=0$).

Результаты процесса *12* совпадают с результатом процесса *12* в примере IV.

После процесса *12* можем осуществить обратимый цикл Карно, в котором температуры верхней и нижней изотерм соответственно равны t_A и t_B и который вполне одинаков с циклом Карно, описанным в примере IV. Поэтому формула (12-9) и все последующие результаты остаются в силе:

$$\lambda_B=\lambda_{BC}>0;\quad \lambda_A=\lambda_{A12}+\lambda_{AC}<0;\quad \lambda_A+\lambda_B=0.$$

Таким образом, в этом примере условия „α“, „β'“ и „γ'“ соблюдены.

VII. Как известно, адиабатное сжатие без внешней работы невозможно, т. е. невозможен процесс, при котором

$$DQ=0;\quad DW_e=0;\quad dU=0;\quad dV<0.$$

Но допустим, что этот процесс (*02*) возможен. Тогда мы могли бы после процесса *02* осуществить обратимое изодинамическое расширение *21*, в котором $W_{e21}<0$, а затем обратимый цикл Карно в таком направлении, чтобы $W_{eC}>0$. В процессе *21* и цикле Карно все величины противоположны по знакам аналогичным величинам в процессе *12* и цикла Карно примера VI. Таким образом, и величины $\lambda_A=\lambda_{A21}+\lambda_{AC}$ и $\lambda_B=\lambda_{BC}$ сохранят свои абсолютные значения, но изменят знаки. Поэтому наш результат таков: если бы адиабатное сжатие без совершения внешней работы было осуществимо, то при соблюдении условий „β'“ и „γ'“ тело B, температура которого ниже, потеряло бы некоторое количество тепла, а тело A, имеющее более высокую температуру, получило бы точно такое же количество теплоты.

Но такое сжатие неосуществимо, следовательно и наш результат невозможен.

3°. Разобранные примеры показывают, что существует сколько угодно процессов или последовательностей процессов, в результате которых одно из тел A или B получает такое же количество теплоты, какое потеряно другим.

Это имеет место:

а) при непосредственном тепловом общении тел A и B;

б) когда тепловое общение существует не между телами A и B, а между системой σ и каждым из них.

При этом:

1) σ вовсе не изменяется и внешние силы не совершают работы или σ совершает цикл, в течение которого внешняя работа равна нулю, или

2) σ изменяется и не возвращается в исходное состояние и внешняя работа не равна нулю.

В последнем случае иногда теплоту теряет тело, имеющее более высокую температуру, а получает его более холодное тело, а иногда, наоборот, теплоту теряет более холодное тело, а получает его более теплое.

> [12-Т]. В случаях „а" и 1, когда система вовсе не изменяется или совершает цикл, в течение которого внешняя работа равна нулю, тепло всегда получает более холодное тело, а теряет его более теплое.

В этом и состоит точное содержание постулата Клаузиуса.

4°. Нетрудно убедиться, что постулат Клаузиуса вытекает из постулата Томсона, и наоборот. А это и означает, что оба эти постулата вполне равноценны и положение [12-Т] также может быть принято в качестве формулировки второго начала.

Чтобы доказать это, рассмотрим результат последовательности двух циклов: цикла с одним источником A и цикла Карно, в котором источниками служат тела A и B.

Количества теплоты, полученные источниками A и B в течение обоих циклов, пусть будут λ_A и λ_B, причем $\lambda_B = \lambda_{BC}$ (так как B участвует только в цикле Карно).

Выберем циклы так, чтобы внешняя работа за оба цикла

$$W_e = W_{e1} + W_{eC} = 0$$

(W_{e1} и W_{eC} — внешние работы за цикл с одним источником и за цикл Карно).

Тогда по (12-8)

$$\lambda_A + \lambda_B = 0,$$

а по (12-9)

$$\lambda_B = \lambda_{BC} = -W_{eC} = \frac{T_B}{T_A - T_B} = +W_{e1}\frac{T_B}{T_A - T_B},$$

или

$$\lambda_B(T_A - T_B) = W_{e1}T_B.$$

Так как всегда $T_B > 0$, то и произведение $\lambda_B(T_A - T_B)$ и W_{e1} должно иметь всегда один и тот же знак.

Нетрудно показать, что положительный знак этого произведения соответствует постулату Клаузиуса [12-Т]; отрицательный знак противоречит ему.

Действительно, для того чтобы знак был положительным, требуется, чтобы λ_B и $(T_A - T_B)$ были одного знака, т. е. если

$$T_A > T_B,$$

то

$$\lambda_B > 0; \quad \lambda_A < 0;$$

если

$$T_A < T_B,$$

то

$$\lambda_B < 0; \quad \lambda_A > 0.$$

В обоих случаях тепло получает более холодное тело в согласии с [12-Т].

С другой стороны, $W_{el} > 0$ соответствует постулату Томсона, а $W_{el} < 0$ противоречит ему. Поэтому положительные знаки произведения $\lambda_B(T_A - T_B)$ и работы W_{el} означают, что оба постулата одновременно справедливы, т. е. один из них есть следствие другого.

Если же и произведение $\lambda_B(T_A - T_B)$ и W_{el} отрицательны, то одновременно нарушены оба постулата.

Таким образом, мы пришли к заключению, что оба постулата равноценны.

12-11. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ В СВЕТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

1°. Молекулярные представления дают возможность не только объяснить второй закон термодинамики, но и указать границы его применимости.

Прежде всего, исходя из этих представлений, можно:

а) показать, что абсолютная температура прямо пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул;

б) доказать, что при наличии общей поверхности соприкосновения теплота будет переходить от тела, имеющего более высокую температуру, к телу, температура которого ниже.

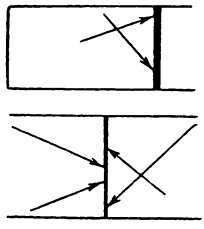
Выводы этих положений здесь опускаются.

2°. В некоторых примерах предыдущего параграфа мы видели, что постулат Клаузиуса был бы нарушен, если бы существовали системы, в которых могло бы происходить адиабатное сжатие без затраты внешней работы.

Однако возможно ли это с молекулярной точки зрения?

Рассмотрим какой-нибудь газ. Каждая его молекула движется прямолинейно, пока ей не преградят путь другие молекулы или стенки сосуда. Отсюда ясно, что газ всегда занимает весь объем сосуда, в который он заключен; газ, не понуждаемый движущимся поршнем, сам не сожмется. Таким образом, молекулярные представления приводят к заключению, что сжатие газа без затраты внешней работы невозможно.

Легко также объяснить с молекулярной точки зрения, почему невозможно вращение валика с лопатками, которое вызвало бы подъем груза. В самом деле, если система (например, газ) заключена в цилиндр с поршнем (фиг. 12-20), то молекулы налетают на поршень с левой стороны и тем вызывают давление, направленное слева направо; поршень может прийти в движение в этом направлении.



Фиг. 12-20.

Пластинку, погруженную в жидкость или газ, молекулы ударяют и с левой и с правой сторон, вследствие хаотичности движения молекул и очень большого числа ударов за весьма короткий промежуток времени давления на обе стороны пластинки, вызываемые ударами молекул, оказываются одинаковыми и пластинка не может прийти в движение.

Это рассуждение применимо к каждой лопатке валика, о котором речь шла выше (§ 12-10, пример V).

Таким образом, хаотически движущиеся молекулы не могут привести в движение валик с лопатками и, в частности, не могут вызвать подъем груза в опыте Джоуля по определению механического эквивалентного тепла.

Аналогично этому возможность без затраты работы разделить молекулы, обладающие разными энергиями, привела бы к результатам, противоречащим второму закону, так как такое разделение равносильно созданию разности температур без затраты работы.

Возможность разделить без затраты работы смешанные газы также противоречит второму началу термодинамики, и такое разделение было бы равносильно сжатию каждого из газов без затраты работы.

Результаты, к которым мы пришли в этом параграфе, справедливы только тогда, когда наблюдается эффект действия очень большого числа молекул.

Эффект же действия небольшого числа молекул не только количественно, но и качественно отличаются от эффекта действия очень большого числа молекул.

Вследствие непрестанного движения молекул число их и плотность в какой-либо части системы должны постоянно

изменяться; но колебания плотности быстро уменьшаются с увеличением числа молекул и становятся пренебрежимо малыми, неизмеримыми при весьма большем числе молекул.

Выше было показано, что пластинка на которую налетают молекулы с обеих сторон, останется неподвижной, так как вызванные ударами молекул давления на обе поверхности окажутся одинаковыми.

Теперь представим вместо пластинки небольшое тельце, например шарик малых размеров; вследствие малости поверхности о шарик будет ударять сравнительно небольшое число молекул, причем число ударов на диаметрально противоположные участки поверхности может быть неодинаковым; поэтому давления, вызванные этими ударами, могут не уравновешиваться и шарик придет в движение. Результирующая сила, вызываемая неуравновешивающимися давлениями, будет с течением времени меняться и по величине и по направлению, вследствие чего направление и скорость движения шарика будут испытывать резкие изменения, траектория шарика будет представлять запутанную ломаную линию. Это явление называется броуновским движением.

Отсюда можно сделать заключение, что второе начало термодинамики и все следствия, которые из него вытекают, справедливы только при весьма большом числе молекул. При сравнительно небольшом их числе эффект, вызванный их движением, может противоречить второму началу.

ЗАДАЧИ

12-1. Показать, что если в цикле с двумя источниками (τ_1 и τ_2) $W_e > 0$, то не изменяя W_e, можно добиться того, чтобы в одном из этих источников (τ_1 или τ_2) сумма отданного и полученного им тепла оказалась равной нулю.

Показать, почему это невозможно при $W_e < 0$.

12-2. Пусть τ и T — абсолютные температуры источника и системы; DQ — теплота, полученная системой. Показать, что

$$\frac{DQ}{T} - \frac{DQ}{\tau} \geqslant 0.$$

12-3. Показать, что если рассматривать $\frac{DQ}{\tau}$ вместо $\frac{DQ}{T}$, где τ — абсолютная температура источника, то постулат Томсона явится непосредственным следствием неравенства Клаузиуса $\left(\oint \frac{DQ}{T} \leqslant 0\right)$.

Указание. В цикле с одним источником $\tau = \text{const}$.

12-4. Цикл *1231*, в котором *12*—обратимая адиабата; *23*— изохора и *31* — обратимая изотерма, может быть осуществлен при наличии одного источника тепла, температура τ' которого равна t_3.

Для осуществления цикла *1321* необходим, кроме источника τ', еще источник, температура которого $\tau'' = t_2$.

Показать, что в результате последовательности циклов *1231* и *1321* внешняя работа окажется равной нулю, а более теплый из этих источников потеряет столько тепла, сколько его получит более холодный.

12-5. Показать, что в результате последовательного осуществления двух циклов Карно (фиг. 12-21)

43214 — цикл с одним источником, температура которого τ такова, что $T_3 < \tau < T_1$;

41234 — цикл с двумя источниками, температуры которых $\tau' = T_1$ и $\tau'' = T_3$;

Внешняя работа равна нулю, а источники τ и τ'' получают столько тепла, сколько его потерял источник τ'.

12-6. A и A' — произвольные системы. В системе A совершается цикл Карно *12341*, а в системе A' — цикл Карно *123'4'1*, причем $Q'_A = Q'_{A'}$; $Q''_A = Q''_{A'}$; $T_{1A} = T_{1A'}$, а цикл в системе A' обратим.

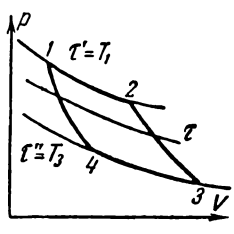
Считая цикл в системе A необратимым, показать, что $T_3 < T'_3$.

Указание. Можно рассмотреть последовательность циклов *12341* и *14'3'21*.

12-7. Пусть в состояниях a и b внутренняя энергия системы $U_b = U_a$ а в процессе ab $W_{eab} > 0$ и сумма полученного и отданного каждым источником теплот не равна нулю только для одного из них (τ).

Показать, что этот процесс необратим.

Указание. В случае обратимости процесса ab можно было бы совершить процесс ba, а затем — такой обратимый цикл Карно, в котором внешняя работа $W_{eC} = W_{eab}$, а температура нижней изотермы равна температуре источника τ.



Фиг. 12-21.

12-8. Пусть X—обобщенная внешняя сила, а x— сопряженная обобщенная координата. (Например, $X = P$ — растягивающая сила; $x = l$ — длина стержня; $X = M$ — крутящий момент; $x = \varphi$ — угол поворота одного основания цилиндра относительно другого).

Показать, что в координатной системе $X - x$ обратимая адиабата круче изотермы.

Указание. Применить постулат Томсона к циклу с одним источником *123'1*, в котором *12* — обратимая адиабата; *23* — необратимый процесс ($x = \text{const}$); *3'1* — обратимая изотерма.

12-9. В § 5-9 было доказано, что $C_v > 0$ и $C_p > 0$ всегда.

Используя прием, примененный в § 5-9, доказать, что во всех состояниях устойчивого равновесия

$$\left(\frac{DQ}{\partial t}\right)_x = C_x > 0; \quad \left(\frac{DQ}{\partial t}\right)_X = C_X > 0,$$

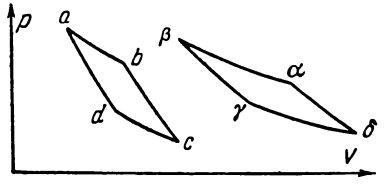
где X и x — обобщенная внешняя сила и сопряженная обобщенная координата.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

ЦИКЛ КАРНО И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

13-1. ОБРАЗОВАНИЕ ОБРАТИМОГО ЦИКЛА С ОДНИМ ИСТОЧНИКОМ ИЗ ДВУХ ОБРАТИМЫХ ЦИКЛОВ КАРНО

1°. Чтобы из данной выше формулировки второго закона вывести какие-нибудь заключения о циклах с произвольным числом источников, нужно уметь сводить такие циклы к циклам с одним источником. Мы уже знаем (см. § 10-8), что произвольный обратимый цикл можно заменить последовательностью бесконечно большого числа обратимых циклов Карно с бесконечно малыми изотермами.



Фиг. 13-1.

Покажем теперь, каким образом переходят от обратимого цикла Карно с двумя источниками тепла к обратимому циклу с одним источником.

2° Представим две произвольные системы r и ρ, совокупность которых можем по нашему усмотрению рассматривать как одну сложную систему R. Величины, относящиеся к системам r и ρ, условимся отмечать латинскими и греческими буквами; прописными латинскими буквами будем отмечать величины, относящиеся к системе R.

Пусть каждая из систем r и ρ совершает по обратимому циклу Карно (фиг. 13-1), причем циклы удовлетворяют следующим условиям:

а) Температуры верхних изотерм ab, $\alpha\beta$ одинаковы:

$$t_a = t_\alpha.$$

б) Температуры нижних изотерм cd, $\gamma\delta$ одинаковы:

$$t_\varepsilon = t_\gamma.$$

в) Одна из сумм $Q_{ab} + Q_{\alpha\beta}$ или $Q_{cd} + Q_{\gamma\delta}$ равна нулю. Пусть, например, $Q_{cd} + Q_{\gamma\delta} = 0$.

г) Одноименные состояния (a и α; b и β; c и γ; d и δ) наступают в двух системах в одинаковые моменты времени.

Из условия „а“ равенства температур верхних изотерм обоих циклов следует, что для осуществления этих изотерм можно системы r и ρ приводить в тепловое соприкосновение с одним и тем же источником E, температура которого

$$t = t_a = t_\alpha.$$

Таким же образом из условия „б" вытекает, что для осуществления обеих нижних изотерм можно пользоваться одним источником E', температура которого

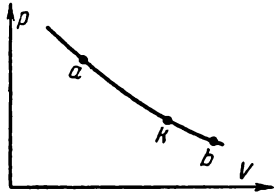
$$t' = t_c = t_\gamma.$$

Следовательно источники тепла E и E' будут общими для систем r и ρ.

Так как оба цикла предполагаются обратимыми, то можно утверждать, что теплоты двух изотерм каждого цикла должны быть разных знаков, т. е.

Q_{ab} и Q_{cd}, $Q_{\alpha\beta}$, $Q_{\gamma\delta}$ имеют различные знаки.

Всегда можно выбрать направления циклов так, чтобы скрытые теплоты одноименных изотерм (ab и $\alpha\beta$, cd и $\gamma\delta$) различались по знаку, т. е. чтобы знаки Q_{ab} и $Q_{\alpha\beta}$, а также Q_{cd} и $Q_{\gamma\delta}$ были различны.



Фиг. 13-2.

Абсолютное значение скрытой теплоты тем больше, чем длиннее изотерма, так, например (фиг. 13-2), участок ab изотермы длиннее участка ak, поэтому

$$|Q_{ab}| > |Q_{ak}|.$$

Поэтому, очевидно, всегда можно выбрать длины изотерм cd и $\gamma\delta$ так, чтобы сумма

$$Q_{cd} + Q_{\gamma\delta} = 0.$$

Это — условие „в".

Согласно условию „г" состояния c, γ и d, δ наступают в один момент времени.

Следовательно, изотермические процессы cd и $\gamma\delta$ происходят одновременно. В течение этих процессов системы r и ρ получают от источника E' количества тепла Q_{cd} и $Q_{\gamma\delta}$, сумма которых по „в" равна нулю.

Допустим, например, $Q_{cd} > 0$; тогда

$$Q_{\gamma\delta} < 0 \quad \text{и} \quad |Q_{\gamma\delta}| = Q_{cd}.$$

Таким образом, за то время, когда система r получает от E' количество тепла Q_{cd}, система ρ отдает источнику E' как раз такое же количество тепла. Из этого следует, что можно вовсе не пользоваться источником E', а установить термическое общение между системами r и ρ на то время, когда совершаются изотермические процессы cd и $\gamma\delta$, и вести процесс так, чтобы передавать одной из систем r или ρ тепло, теряемое другой.

Итак, когда условие „в" выполнено, т. е. когда

$$Q_{cd}+Q_{\gamma\delta}=0,$$

можно источник E' отбросить и одного источника E оказывается достаточно для выполнения обоих обратимых циклов ($abcda$ и $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$).

3°. Совокупность одновременных процессов ab и $\alpha\beta$, bc и $\beta\gamma$, cd и $\gamma\delta$, da и $\delta\alpha$ в системах r и ρ образует соответственно процессы AB, BC, CD, DA в системе R. Следовательно, одновременно происходящие в системах r и ρ циклы $abcda$ и $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$ образуют цикл $ABCDA$ в системе R. В этом цикле используется источник E тепла (в течение процесса AB).

Таким образом, совокупность двух циклов Карно, удовлетворяющих условиям „а" „б", „в" и „г", можно рассматривать как один цикл Карно $ABCDA$ с одним источником.

В этом цикле процессы BC и DA — адиабатные, процесс CD — изотермо-адиабатный; между тем в системах r и ρ процессы bc, $\beta\gamma$, da и $\delta\alpha$ — тоже адиабатные, а процессы cd и $\gamma\delta$ — изотермические, но не адиабатные.

4°. Теперь легко доказать, что процесс AB цикла $ABCDA$, совершающегося в сложной системе R, тоже изотермо-адиабатный. Действительно, обозначив через Q тепло, полученное системой R в течение всего цикла $ABCDA$, имеем:

$$Q=(Q_{ab}+Q_{cd})+(Q_{\alpha\beta}+Q_{\gamma\delta}),$$

или

$$Q=(Q_{ab}+Q_{\alpha\beta})+(Q_{cd}+Q_{\gamma\delta}),$$

причем по условию „в"

$$Q_{cd}+Q_{\gamma\delta}=0.$$

Поэтому

$$Q=Q_{ab}+Q_{\alpha\beta}.$$

Но $ABCDA$—обратимый цикл с одним источником E; поэтому согласно [12-В] $Q=0$ и, следовательно,

$$Q_{ab}+Q_{\alpha\beta}=0. \tag{13-1}$$

Таким образом, процесс AB действительно оказывается изотермо-адиабатным и весь обратимый цикл $ABCDA$ — адиабатным.

В этом цикле процессы BC и DA — адиабатные, но не изотермические, а процессы AB и CD — изотермо-адиабатные.

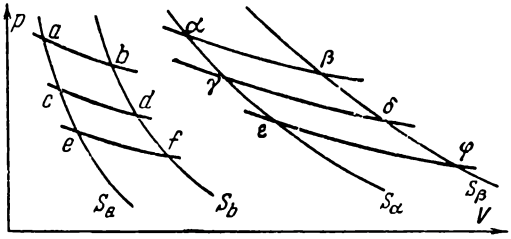
13-2. СЛЕДСТВИЯ ТЕОРЕМЫ, ДОКАЗАННОЙ В § 13-1

1°. За r и ρ могут быть приняты любые системы; поэтому (13-1) можно формулировать так:

[13-А]. Каковы бы ни были системы, совершающие циклы Карно, если температуры одноименных изотерм одинаковы ($t_a = t_\alpha$, $t_c = t_\gamma$) и сумма скрытых теплот пары одноименных изотерм равна нулю, то сумма скрытых теплот другой пары изотерм тоже должна быть равна нулю, т. е.

если $\quad Q_{cd} + PQ_{\gamma\delta} = 0$, то и $Q_{ab} + Q_{\alpha\beta} = 0$.

Для последующего нужно иметь в виду, что вследствие обратимости циклов $abcda$ и $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$ изменение направления



Фиг. 13-3.

какого-либо процесса не изменит абсолютного значения его теплоты.

Поэтому, заменив процессы $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, процессами $\beta\alpha$, $\delta\gamma$, имеем согласно [13-А]:

если $Q_{cd} = Q_{\delta\gamma}$, то и $Q_{ab} = Q_{\beta\alpha}$.

Постараемся лучше уяснить содержание [13-А].

[13-Б]. Пусть (фиг. 13-3) температуры обратимых изотерм ab и $\alpha\beta$ двух произвольных систем одинаковы, а скрытые теплоты Q_{ab} и $Q_{\alpha\beta}$ равны. Пусть S_a, S_b и S_α, S_β — две пары обратимых адиабат (проходящих через точки a, b, α, β).

Тогда равенство скрытых теплот имеет место для любой пары обратимых изотерм, проведенных от S_a к S_b и от S_α к S_β, имеющих одинаковые температуры, т. е. как бы ни были расположены точки c и γ, e и ε обратимых адиабат S_a и S_α,

$$Q_{cd} = Q_{\gamma\delta}, \text{ если } t_c = t_\gamma;$$
$$Q_{ef} = Q_{\varepsilon\varphi}, \text{ если } t_e = t_\varepsilon.$$

2°. Снова рассмотрим обратимые циклы Карно в системах r и ρ (§ 13-1). На фиг. 13-3 буквы c и d, γ и δ переставлены, и поэтому по обозначениям фиг. 13-3 эти циклы будут $abdca$ и $\alpha\beta\delta\gamma\alpha$ (а не $abcda$ и $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$, как на фиг. 13-1).

Пусть система ρ — идеальный газ постоянного химического состава. Тогда, имея в виду что, $T_\alpha = t_\alpha + 273$ и т. д., получаем для обратимого цикла $\alpha\beta\delta\gamma\alpha$ на основании выводов § 10-7:

$$\frac{Q_{\alpha\beta}}{T_\alpha} + \frac{Q_{\delta\gamma}}{T_\gamma} = 0. \tag{13-2}$$

Но на основании [13-Б]

при $t_a = t_\alpha$ $\qquad t_c = t_\gamma$

или, что то же,

при $T_a = T_\alpha$

$$T_c = T_\gamma; \quad Q_{ab} = Q_{\alpha\beta}; \quad Q_{dc} = Q_{\delta\gamma},$$

и поэтому предыдущее равенство может быть переписано так:

$$\frac{Q_{ab}}{T_a} + \frac{Q_{dc}}{T_c} = 0. \tag{13-3}$$

где ab и dc — изотермы обратимого цикла Карно в произвольной системе r;

T_a и T_c — абсолютные температуры этих изотерм;

Q_{ab} и Q_{dc} — их скрытые теплоты.

Теорема (13-3) показывает, что равенство (13-2), выведенное в § 10-7 только для случая, когда обратимый цикл Карно совершается в идеальном газе, справедливо для обратимого цикла Карно в любой системе.

Так как процесс dc обратим, то, заменив его процессом cd, имеем:

$$Q_{cd} = -Q_{dc}, \text{ и поэтому}$$

$$\frac{Q_{ab}}{T_a} = \frac{Q_{cd}}{T_c}. \tag{13-4}$$

Обратившись к фиг. 13-3, на которой S_a и S_b — обратимые адиабаты произвольной системы, замечаем, что ab и cd — две одинаково направленные обратимые изотермы, т. е. обе начинаются на S_a и кончаются на S_b. Таким образом, (13-4) можно формулировать в виде следующей теоремы:

> [13-В] Для всех обратимых изотерм произвольной системы, начинающихся на одной обратимой адиабате „и кончающихся на другой обратимой адиабате", отношение скрытой теплоты к абсолютной температуре изотермы одно и то же.

3°. Из теоремы [13-В] можно вывести весьма важное заключение об абсолютной температуре.

Как известно, свойства идеального газа приводят к понятию об абсолютном нуле температуры. Эту мысль вполне точно нужно выразить так. Если бы при постепенном и неуклонном понижении температуры идеального газа уравнение

$$pV = p_0V_0(1+\alpha_0 t)$$

[где индекс 0 означает „при температуре таяния льда“ ($t_0=0$)] неизменно оставалось справедливым, то температура газа не могла бы стать ниже $t = -\frac{1}{\alpha_0}$.

Эту наинизшую температуру идеального газа назвали абсолютным нулем, а температуры, отсчитываемые от абсолютного нуля, — абсолютными температурами.

Пользуясь теоремой [13-В], можно показать, что абсолютный нуль есть наинизшая температура не только идеального газа, т. е. тела подчиняющегося уравнению $pV = p_0V_0(1+\alpha_0 t)$, но и любой системы. Действительно, согласно § 12-7 для всех одинаково направленных (как ab и cd) обратимых изотерм произвольной системы скрытые теплоты Q_{ab} и Q_{cd} должны иметь один знак, т. е. отношение $Q_{ab}:Q_{cd}$ всегда положительно. Переписав (13-4) в виде:

$$Q_{ab}:Q_{cd} = T_a:T_c, \tag{13-5}$$

видим, что отношение $T_a:T_c$ тоже должно быть положительным; следовательно, T_a и T_c должны иметь один знак.

Но в наблюдаемых при обычных условиях состояниях абсолютные температуры всех систем положительны. Поэтому можем утверждать:

> [13-Г]. Абсолютная температура какой-нибудь системы не может быть отрицательной.
>
> В природе не существует температур ниже абсолютного нуля.

(13-5) приводит еще к одному заключению. Так как ab и cd — обратимые изотермические процессы, начинающиеся на одной обратимой адиабате (S_a) (фиг. 13-3) и кончающиеся на другой (S_b), то на основании соотношения (13-2) имеем:

> [13-Д]. Отношение скрытых теплот двух обратимых изотермических процессов, начинающихся на одной адиабате и кончающихся на другой, нисколько не зависит ни от природы системы, ни от длины изотермы и равно отношению абсолютных температур этих изотерм.

13-3. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦИКЛА КАРНО

1°. Представляет интерес определить отношение количества тепла, полученного извне в течение всего цикла Карно, к скрытой теплоте одного из его изотермических процессов. Для цикла *abdca* (фиг. 13-4 и 13-5) имеем:

$$Q_{dc} = -Q_{ab}\frac{T_c}{T_a};$$

тепло за весь цикл Карно

$$Q = Q_{ab} + Q_{dc},$$

или

$$Q = Q_{ab}\left(\frac{T_a - T_c}{T_a}\right). \tag{13-6}$$

Так как в любом цикле $Q + W_e = 0$, то (13-6) дает:

$$W_e = Q_{ab}\left(\frac{T_c - T_a}{T_a}\right). \tag{13-7}$$

(13-6) и (13-7) справедливы во всех случаях независимо от того, каков знак скрытой теплоты Q_{ab}, какая из температур выше: T_c или T_a (на фиг. 13-4 предполагается, что $T_a > T_c$, а на фиг. 13-5, наоборот, что $T_c > T_a$.

Если изменить направление цикла и вместо *abdca* рассмотреть цикл *bacdb* (фиг. 13-4), то в правой части (13-6) и (13-7) вместо Q_{ab} будет Q_{ba}, а так как $Q_{ba} = -Q_{ab}$, то Q и W_e тоже изменят свои знаки. Отношение же внешней работы к теплу Q_{ab}

$$\frac{W_e}{Q_{ab}} = \frac{T_c - T_a}{T_a} \tag{13-8}$$

вполне определяется абсолютными температурами обеих изотерм обратимого цикла Карно и не зависит ни от природы системы, ни от длин изотермических процессов этого цикла или направления, в котором цикл совершается.

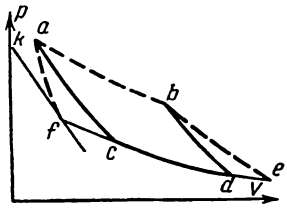
Таким же образом

$$\frac{Q}{Q_{ab}} = \frac{T_a - T_c}{T_a}$$

Выражения для Q, W_e, $\frac{Q}{Q_{ab}}$, $\frac{W_e}{Q_{ab}}$ представляют значительный интерес в теории термических машин (см. гл. 15); другие применения формулы (13-8) будут даны в § 13-4.

Следует подчеркнуть, что соотношения (13-6)—(13-8) справедливы только в случае обратимых циклов Карно; это вытекает из того, что равенство (13-2), из которого выводятся (13-6)—(13-8), справедливо только при обратимости цикла Карно.

2°. Чтобы установить влияние необратимости на величины Q, W_e, $\frac{Q}{Q_{ab}}$, $\frac{W_e}{Q_{ab}}$, рассмотрим, как отражается на этих величинах необратимость каждого из процессов цикла. Разберем отдельно случаи, когда ab является верхней изотермой и когда она оказывается нижней.



Фиг. 13-4.

Пусть ab — верхняя изотерма (фиг. 13-4); цикл совершается в направлении движения часовой стрелки; необратимым является только изотермический процесс ab. Буквами с чертой над ними ($\overline{Q}_{ab}$, $\overline{Q}$, $\overline{W}_e$) обозначим величины, относящиеся к необратимому циклу; буквы (Q_{ab}, Q, W_e) без черты будут относиться к обратимому циклу.

Мы предположим (как это бывает в большинстве случаев), что в обратимом процессе $Q_{ab}>0$; тогда

$$Q_{dc}<0. \tag{13-9}$$

По [12-Д] в необратимом процессе

$$\overline{Q}_{ab}<Q_{ab}. \tag{13-10}$$

О знаке $\overline{Q}_{ab}$ ничего сказать нельзя.

Имеем:
в случае обратимого процесса ab [см. (13-6)]

$$Q=Q_{ab}+Q_{dc}=Q_{ab}\left(\frac{T_a-T_c}{T_a}\right)>0, \tag{13-11}$$

так как $T_a>T_c$;

$$W_e=-Q;$$

в случае необратимого процесса ab $\overline{Q}=\overline{Q}_{ab}+Q_{dc}$; $\overline{W}_e=-\overline{Q}$; формула (13-6) неприменима ввиду необратимости процесса ab.

Очевидно, по [12-Д]

$$Q-\overline{Q}=Q_{ab}-\overline{Q}_{ab}>0,\quad W_e-\overline{W}_e<0,$$

т. е.

$$\overline{Q}<Q;\quad \overline{W}_e>W_e. \tag{13-12}$$

О знаках $\overline{Q}$ и $\overline{W}_e$ в общем случае ничего сказать нельзя; например, при $\overline{Q}_{ab}=0$ $\overline{Q}<0$; $\overline{W}_e>0$.

Отношение $\frac{Q}{Q_{ab}}=\frac{T_a-T_c}{T_a}>0$, когда процесс ab обратим.

В случае необратимости ab

$$\frac{\overline{Q}}{\overline{Q}_{ab}}=\frac{\overline{Q}_{ab}+Q_{dc}}{\overline{Q}_{ab}}=1+\frac{Q_{dc}}{\overline{Q}_{ab}}=1-\frac{|Q_{dc}|}{\overline{Q}_{ab}}.$$

Примем, что $\overline{Q}_{ab}>0$; тогда, так как $Q_{ab}>\overline{Q}_{ab}$,

$$1-\frac{|Q_{dc}|}{\overline{Q}_{ab}}<1-\frac{|Q_{dc}|}{Q_{ab}},$$

т. е. при $\overline{Q}_{ab}>0$,

$$\frac{\overline{Q}}{\overline{Q}_{ab}}<\frac{Q}{Q_{ab}}. \tag{13-13}$$

Теперь предположим, что в цикле Карно обратимы все процессы, кроме изотермы dc. Тогда в соответствии с § 12-6 и соотношением (13-9)

$$\overline{Q}_{dc}<Q_{dc};\quad |\overline{Q}_{dc}|>|Q_{dc}| \tag{13-14}$$

Нетрудно проверить [пользуясь (13-11)], что в этом случае мы получим результаты, совпадающие с (13-12) и (13-13).

Нам осталось рассмотреть, как влияет на величины Q, W_e, $\frac{Q}{Q_{ab}}$ необратимость одного из адиабатических процессов, для чего следует установить взаимное расположение обратимой и необратимой адиабат. Мы приняли, что $Q_{ab}>0$, т. е. что скрытая теплота обратимого изотермического расширения положительна. Это согласно [12-К] должно иметь место на всех обратимых изотермах. На основании § 12-9 можем утверждать, что необратимая адиабата расположится правее обратимой. Следовательно, необратимая адиабата be пересечет нижнюю изотерму cd в точке e, расположенной правее точки d (фиг. 13-4). Поэтому если точки a и b заданы и необратима только адиабата be, цикл Карно будет $abeca$; в этом цикле нижняя изотерма ec длиннее нижней изотермы обратимого цикла $abdca$. Если же необратима только левая адиабата, то, так как точка a задана, эга адиабата будет иметь вид линии fa. Для того чтобы убедиться в этом, проведем через f обратимую адиабату fk. Согласно § 12-9 они расположатся таким образом, чтобы переход по обратимой изотерме fk к необра-

тимой адиабате *fa* имел положительную скрытую теплоту, а для этого адиабата *fa* должна быть круче адиабаты *fk*. Таким образом, при заданной верхней изотерме *ab* необратимость каждого из адиабатических процессов удлиняет нижнюю изотерму; вместо *dc* получаем *ec* или *df*. Удлинение же изотермы увеличивает абсолютную величину скрытой теплоты:

$$|Q_{ec}|>|Q_{dc}|; \quad |Q_{df}|>|Q_{dc}|. \tag{13-15}$$

Единственное влияние необратимости каждой из адиабат состоит (при заданной изотерме *ab*) в удлинении нижней изотермы. Покажем, что это отражается на величинах $Q, W_e, \frac{Q}{Q_{ab}}$ совершенно так же, как необратимость нижней изотермы.

Действительно, приняв, что необратима правая адиабата, имеем, помня о (13-15):

$$\overline{Q}=Q_{ab}+Q_{ec}=Q_{ab}-|Q_{ec}|<Q_{ab}-|Q_{dc}|.$$

Но по (13-11) $Q_{ab}-|Q_{dc}|=Q$ есть тепло, полученное извне в течение обратимого цикла Карно.

Таким образом,

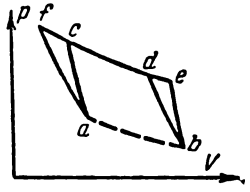
$$\overline{Q}<Q; \quad \overline{W}_e>W_e$$

и

$$\frac{\overline{Q}}{Q_{ab}}<\frac{Q}{Q_{ab}}. \tag{13-16}$$

Мы бы пришли к результатам (13-16) и в том случае, если бы необратимой оказалась не правая адиабата, а левая.

Замечаем, что все случаи необратимости (необратима только верхняя или нижняя изотерма или одна из адиабат) приводят к одинаковым (качественно) последствиям: уменьшение общего количества тепла, полученного извне в течение цикла, увеличение внешней работы и уменьшение отношения полного количества тепла к скрытой теплоте верхней изотермы.



Фиг. 13-5.

Очевидно, что при необратимости не одного из четырех процессов цикла, а двух и более эффект необратимости усилится.

3°. Перейдем теперь к разбору влияния необратимости цикла (фиг. 13-5), когда *ab* — нижняя изотерма, т. е. $T_a<T_c$ — цикл совершается в направлении против вращения часовой стрелки.

Начнем со случая необратимости изотермического процесса *ab*.

В цикле (фиг. 13-4) имеем

$$Q_{ab}>0;\quad Q_{dc}<0;\quad T_a>T_c;\quad Q>0.$$

Теперь (фиг. 13-5)

$$Q_{ab}>0;\quad Q_{dc}<0;\quad T_a<T_c;\quad Q<0;\quad W_e>0. \qquad (13\text{-}17)$$

Знак Q определяется из (13-6). По [12-Д] снова находим, что в необратимом процессе ab $\overline{Q}_{ab}<Q_{ab}$; допустим, что $\overline{Q}_{ab}>0$, как было принято в предыдущем случае.

Повторяя предыдущие рассуждения, получим (13-12) и (13-13):

$$\overline{Q}<Q;\quad \overline{W}_e>W_e \qquad (13\text{-}18)$$

и

$$\frac{\overline{Q}}{\overline{Q}_{ab}}<\frac{Q}{Q_{ab}}. \qquad (13\text{-}19)$$

Итак, знаки неравенств (13-18), (13-19) и (13-12), (13-13) полностью совпадают.

Однако отсюда не следует заключать, что эти случаи вполне одинаковы. Дело в том, что в предыдущем случае (фиг. 13-4)

$$|Q_{dc}|<Q_{ab};\quad Q>0;\quad W_e<0,$$

поэтому (13-12) означает, что при необратимости верхней изотермы ab в течение всего цикла система поглощает меньше тепла и внешние силы совершают меньшую по абсолютной величине отрицательную работу, чем в цикле Карно.

Теперь же (фиг. 13-5) $|Q_{dc}|>|Q_{ab}|$; $Q<0$; $W_e>0$ и (13-18) означает, что при необратимости нижней изотермы в течение всего цикла система отдает окружающей среде больше тепла, а внешние силы совершают бóльшую положительную работу, чем тогда, когда цикл вполне обратим.

Аналогичным образом могут быть интерпретированы (13-13) и (13-19).

Если бы мы рассмотрели влияние необратимости каждого из остальных процессов цикла (верхней изотермы dc и двух адиабат), то, как и в предыдущем случае, убедились бы, что это влияние по качеству одинаково, т. е. необратимость каждого из процессов вызывает одинаковые по знаку изменения Q и отношения $\frac{Q}{Q_{ab}}$, и т. д.

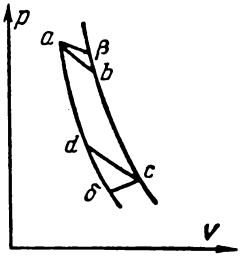
Кроме того, весьма существенно, что в обоих случаях (фиг. 13-4 и 13-5) влияние необратимости выражается формально

одинаковыми неравенствами: (13-12) совпадает с (13-18), а (13-13) — с (13-19).

Сведения относительно влияния необратимости нам понадобятся в гл. 15, посвященной тепловым машинам.

13-4. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЦИКЛЫ, ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЦИКЛУ КАРНО

1°. Зависимости (13-2) и (13-6)—(13-8) имеют широкую область применений. Это объясняется прежде всего тем, что эти равенства применимы ко всем системам. Другой причиной широты применений является то, что (13-2) и (13-6)—(13-8) справедливы не только в случае цикла Карно, но и в случае некоторых элементарных обратимых циклов, несколько отличающихся от цикла Карно.



Фиг. 13-6.

Рассмотрим цикл Карно, в котором изотермы бесконечно малы, а адиабаты близки друг к кругу (фиг. 13-6). Ввиду обратимости цикла абсолютное значение внешней работы измеряется площадью контура цикла *abcda* на диаграмме p—V, т. е.

$$|W_e| = \text{площ. } abcda.$$

Эта площадь — бесконечно малая первого порядка, так как длины *ab* и *cd* изотерм рассматриваются как бесконечно малые первого порядка, длины же обратимых адиабат конечны. Скрытые теплоты Q_{ab} и Q_{cd} тоже являются бесконечно малыми первого порядка (ввиду бесконечной малости длин изотерм). Разность $T_c - T_a$ температур конечна, так как длины адиабат конечны.

Равенства (13-6)—(13-8) и (13-2) применимы ко всем обратимым циклам Карно как конечным, так и бесконечно малым; поэтому, например,

$$\frac{W_e}{Q_{ab}} = \frac{T_c - T_a}{T_a}, \tag{13-20}$$

где, как уже сказано, W_e и Q_{ab} — величины бесконечно малые.

2°. Заменим в этом цикле изотермы *ab* и *cd* произвольными обратимыми элементарными процессами $a\beta$, $c\delta$ (фиг. 13-6), причем β лежит на адиабате *bc*, а δ — на адиабате *da*.

Теперь $|W_e|$ измеряется площадью $a\beta c\delta a$. Но площади треугольников $a\beta ba$ и $c\delta dc$ — бесконечно малые второго порядка. Пренебрегая величинами второго порядка в сравнении с величинами первого порядка, считаем внешнюю работу W_e в цик-

лах $abcda$ и $a\beta c\delta a$ одинаковой. Так как процессы ab и $a\beta$ заканчиваются на одной обратимой адиабате $cb\beta$, то на основании [7-Д] $Q_{a\beta} = Q_{ab}$ (с точностью до бесконечно малой второго порядка); очевидно, и $Q_{c\delta} = Q_{cd}$.

Таким образом, (13-20) сохраняет силу и в случае элементарного обратимого цикла:

$$\frac{W_e}{Q_{ab}} = \frac{T_c - T_a}{T_a} \tag{13-21}$$

В этом цикле βc и δa — адиабаты, а $a\beta$ и $c\delta$ — произвольные элементарные обратимые процессы.

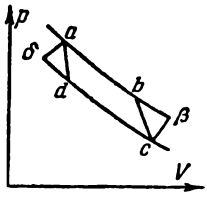
3°. Теперь рассмотрим цикл Карно $abcda$ (фиг. 13-7), в котором бесконечно малыми являются адиабаты bc и da, а изотермы ab и cd конечны.

Здесь тепло Q_{ab} конечно, внешняя работа W_e в течение всего цикла—бесконечно малая первого порядка (так как $|W_e|$ измеряется площадью $abcda$), температуры T_c и T_a бесконечно близки. Обозначив T_a через T и разность $T_c - T_a$ через dt, имеем согласно (13-20):

$$\frac{W_e}{Q_{ab}} = \frac{dt}{T}, \quad \text{или} \quad W_e = Q_{ab}\frac{dt}{T} \tag{13-22}$$

Заменим обратимые адиабаты bc и da произвольными обратимыми процессами βc и δa. В полученном таким образом цикле $a\beta c\delta a$ изотермы $a\beta$ и $c\delta$ отличаются от изотерм ab, cd на бесконечно малые величины первого порядка ($b\beta$ и $d\delta$), поэтому скрытая теплота $Q_{a\beta}$ будет отличаться на бесконечно малую величину ε_1 первого порядка от Q_{ab}:

$$Q_{a\beta} = Q_{ab} + \varepsilon_1.$$



Фиг. 13-7.

Внешняя работа W_e в течение цикла $a\beta c\delta a$ отличается от внешней работы в течение цикла $abcda$ на бесконечно малую второго порядка.

Отбрасывая бесконечно малые второго порядка, имеем право заменить в (13-22) Q_{ab} через $Q_{a\beta}$, так как

$$Q_{a\beta}\,dt = Q_{ab}\,dt + \varepsilon_1\,dt,$$

а $\varepsilon_1\,dt$ — бесконечно малая второго порядка.

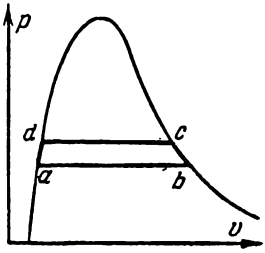
Таким образом, получим:

$$W_e = Q_{a\beta}\frac{dt}{T}, \quad \text{или} \quad \frac{W_e}{Q_{a\beta}} = \frac{dt}{T} \tag{13-23}$$

(13,23) означает, что во всяком обратимом цикле, содержащем две конечные по длине бесконечно близкие изотермы, отношение бесконечно малой внешней работы к скрытой теплоте одной из изотерм не зависит от элементарных процессов βc, δa. Это отношение равно отношению бесконечно малой разности dt температур изотерм к абсолютной температуре одной из них.

13-5. ФОРМУЛА КЛАПЕЙРОНА; СКРЫТЫЕ ТЕПЛОТЫ l, b

1°. Формулой Клапейрона называется впервые выведенная им зависимость между удельной скрытой теплотой парообразования, разностью удельных объемов насыщенного пара и насыщенной жидкости, давлением и температурой парообразования. Эту зависимость легко установить, пользуясь (13-23).



Фиг. 13-8.

В самом деле, рассмотрим следующий цикл, совершаемый системой жидкость — пар (фиг. 13-8):

ab — изобарно-изотермическое превращение единицы массы насыщенной жидкости в насыщенный пар при температуре T_a;

bc — повышение температуры и давления насыщенного пара на dt и dp по верхней предельной кривой;

cd — изобарно-изотермическое превращение насыщенного пара в насыщенную жидкость при температуре $T_c = T_a + dt$;

da — понижение на dt и dp температуры и давления насыщенной жидкости по нижней предельной кривой.

Пусть Q_{ab} — скрытая теплота процесса ab; W_e — внешняя работа за весь цикл $abcda$. Тогда на основании (13-23)

$$W_e = Q_{ab}\frac{dt}{T_a}.$$

Так как цикл обратим и совершается против часовой стрелки, внешняя работа положительна и равна площади $abcda$, т. е.

$$W_e = ab \cdot dp = (v_b - v_a)\,dp.$$

Таким образом,

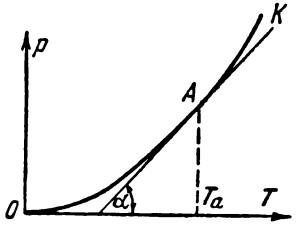
$$(v_b - v_a)\,dp = Q_{ab}\frac{dt}{T},$$

или

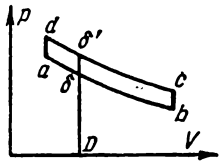
$$Q_{ab} = T(v_b - v_a)\frac{dp}{dt} \qquad (13\text{-}24)$$

Здесь Q_{ab} — удельная скрытая теплота парообразования при температуре T_a; v_b и v_a — удельные объемы насыщенного пара и насыщенной жидкости при температуре T_a; а dp — приращение давления системы, соответствующее приращению dt температуры;

$\frac{dp}{dt}$ — производная давления системы жидкость—пар по температуре. Если график функции $p=\varphi(t)$ дан (фиг. 13-9), то $\frac{dp}{dt}=\operatorname{tg}\alpha$, где α — угол, образуемый касательной к кривой в точке A, абсцисса которой равна T_a.



Фиг. 13-9.



Фиг. 13-10.

Отбросив индекс a при температуре парообразования и обозначив удельную скрытую теплоту парообразования при температуре T через L (т. е. положив $Q_{ab}=L$) и введя вместо удельных объемов v_b и v_a обычные обозначения v'' и v', можем (13-24) переписать так:

$$L=T(v''-v')\frac{dp}{dt}. \qquad (13\text{-}25)$$

В правой части этой зависимости все величины — функции температуры; следовательно, удельная скрытая теплота парообразования — функция одной только температуры.

В критической точке k (фиг. 13-9) T и $\frac{dp}{dt}$ имеют конечные значения; $v''-v'=0$, и поэтому $L=0$.

2°. Воспользовавшись теоремой (13-23), можно также установить выражение скрытой теплоты l изменения объема.

Рассмотрим обратимый цикл $abcda$ (фиг. 13-10) в системе с тремя параметрами. В этом цикле bc и da — бесконечно малые изохоры; ab и cd — изотермы, температуры которых T_a и $T_c=T_a+dt$. Любая изохора $D\delta\delta'$, пересекающая изотерму ab, пересекает и изотерму cd. Обозначив через p и p' давления в точках δ и δ', расположенных на одной изохоре, имеем:

$$p'-p=d_v p=\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt, \qquad (13\text{-}26)$$

где $dt=T_c-T_a$ представляет разность температур двух изотерм. Ввиду обратимости цикла внешняя работа за весь цикл

$$W_e=-\int_{v_a}^{v_b} pdV-\int_{v_c}^{v_d} p'dV$$

Здесь $V_c=V_b$; $V_d=V_a$; поэтому, переставив во втором интеграле верхний и нижний пределы, получим:

$$W_e=-\int_{v_a}^{v_b} pdV+\int_{v_a}^{v_b} pdV=\int_{v_a}^{v_b}(p'-p)dV,$$

или по (13-26)

$$W_e=\int_{v_a}^{v_b}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt\,dV=\left[\int_{v_a}^{v_b}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)dV\right]dt \qquad (13\text{-}27)$$

(dt вынесен за знак интеграла как величина постоянная).

Скрытая теплота изотермы ab

$$Q_{ab}=\int_{v_a}^{v_b}\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t dV=\int_{v_a}^{v_b} l_a dV \qquad (13\text{-}28)$$

По теореме (13-23) $T_a W_e=Q_{ab}dt$.

Подставив в это равенство выражения W_e и Q_{ab} из (13-27) и (13-28), находим:

$$T_a\left[\int_{v_a}^{v_b}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)dV\right]dt=\left(\int_{v_a}^{v_b} l_a dV\right)dt.$$

Сократим обе части на dt и внесем постоянную температуру T_a под знак интеграла; тогда

$$\int_{v_a}^{v_b}\left[T_a\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v-l_a\right]dV=0.$$

Так как это равенство справедливо при любых значениях пределов V_a и V_b, то заключаем:

$$T_a\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v-l_a=0$$

или, отбросив индекс a,

$$l=T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \tag{13-29}$$

3°. По § 7-7,1° $l=\omega\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$

Сравнив полученное выражение с (13-29), видим, что функция состояния ω равна абсолютной температуре:

$$\omega=T. \tag{13-30}$$

Внеся это значение ω в выражение для b (7-36):

$$b=-\omega\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p,$$

находим:

$$b=-T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p, \tag{13-31}$$

где $b=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t$ — скрытая теплота изменения давления.

Наконец, в § 8-1 мы условились в системе жидкость—пар скрытую теплоту l обозначать через λ и получили

$$\lambda=\omega\frac{dp}{dt}.$$

На основании (13-30)

$$\lambda=T\frac{dp}{dt}. \tag{13-32}$$

Получаемая из (8-24) и (4-14) формула

$$L=\omega(v''-v')\frac{dp}{dt}$$

теперь совпадает с формулой (13-25), выведенной иным путем в начале этого параграфа:

$$L=T(v''-v')\frac{dp}{dt}.$$

13-6. ПРИМЕНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРЕДЫДУЩЕМ ПАРАГРАФЕ

1. В гл. 7 и 8 выведен ряд соотношений, в которые входят l, b и L. Мы теперь имеем возможность написать эти соотношения в окончательном виде, воспользовавшись формулами (13-29), (13-31) и (13-25).

Прежде всего по (13-29)

$$l-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v-p; \tag{13-33}$$

$$\left[\frac{\partial(l-p)}{\partial t}\right]_v=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v \tag{13-34}$$

Таким же образом (13-31) дает:

$$b+V=-\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p-V\right]; \tag{13-35}$$

$$\left[\frac{\partial(b+V)}{\partial t}\right]_p=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial t^2}\right)_p \tag{13-36}$$

Поэтому (7-46) и (7-49) теперь напишутся так:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t=T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v-p; \tag{13-37}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t=-\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p-V\right]. \tag{13-38}$$

Зависимости (7-50) и (7-51) примут вид:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v; \tag{13-39}$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial t^2}\right)_p \tag{13-40}$$

Допустим, что система однородна и ее уравнение состояния известно (т. е. известна зависимость между p, v, t): $f(p, v, t)=0$. Тогда, так как $V=nv$; $C=nc$, правые части соотношений (13-37) — (13-40), в которые входят величины p, V, T и различные частные производные, были бы определены. Таким образом, если бы уравнение состояния однородной системы было дано, то частные производные ее внутренней энергии по объему, теплосодержания — по давлению, теплоемкости C_v — по объему и теплоемкости C_p — по давлению были бы известны.

Например, в случае идеального газа (уравнение состояния которого $pV=nRT$) правые части состношений (13-37) — (13-40) равны нулю, и поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t=0,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t=0,\quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t=0;\quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t=0.$$

Все эти результаты нами были получены иным путем в гл. 10.

2°. В § 7-5 мы вывели зависимость

$$C_p=C_v+l\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p; \tag{13-41}$$

имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t=-1,$$

можем (13-29) придать вид:

$$l=-T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t \tag{13-42}$$

Таким образом, пользуясь сначала (13-29), а затем (13-42 вместо (13-41) получим:

$$C_p = C + T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \tag{13-43}$$

и

$$C_p = C_v - T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t \tag{13-44}$$

T положительна; $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p^2 > 0$ всегда, а $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0$ для всех устойчивых состояний любой системы, то

$$-T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 0.$$

Следовательно, в устойчивом состоянии любой системы $C_p > C_v$.

Этот результат получен в § 7-4,1°, исходя из того, что $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0$ $\left(\text{или } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t > 0\right)$ и на диаграмме $p - V$ обратимая адиабата круче изотермы.

Согласно [7-Л]

$$l \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s < 0,$$

где индекс s означает обратимо-адиабатический процесс, или по (13-29) всегда

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_p : \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s < 0. \tag{13-45}$$

Это означает, что частные производные $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s$ $\left[\text{или } \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s\right]$ всегда должны быть различных знаков. Этот результат также нами получен иным путем в [5-З], а именно предполагалось, что в устойчивых состояниях $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t < 0$ и на диаграмме $p - V$ обратимая адиабата круче изотермы.

3°. Обратимся к формулам (8-16) и (8-18):

$$L = h'' - h';$$

$$c'' - c' = \frac{d(h'' - h')}{dt} - (v'' - v')\frac{dp}{dt}$$

Присоединив к ним соотношение

$$L = T(v'' - v')\frac{dp}{dt},$$

замечаем, что

$$\frac{d(h''-h')}{dt}=\frac{dL}{dt};\quad (v''-v')\frac{dp}{dt}=\frac{L}{T},$$

и поэтому

$$c''-c'=\frac{dL}{dt}-\frac{L}{T}. \tag{13-46}$$

Эта зависимость несколько напоминает формулы (6-83) и (6-85):

$$C_v'-C_v=\left(\frac{\partial L_v}{\partial t}\right)_v;\quad C_p'-C_p=\left(\frac{\partial L_p}{\partial t}\right)_p$$

Во всех трех формулах левые части ($c''-c'$; $C_v'-C_v$; $C_p'-C_p$) имеют один смысл, а именно, представляют приращение теплоемкости системы, вызванное изотермическим изменением состава системы. В (13-46) изменение состава вызывается переходом насыщенной жидкости в насыщенный пар той же температуры. Действительно, теплоемкость $C_{m''}$ системы жидкость — пар при постоянном составе

$$C_{m''}=m'c'+m''c'',$$

а изменение $C_{m''}$, вызванное увеличением m'' на единицу,

$$\left(\frac{\partial C_{m''}}{\partial m''}\right)_t=c'\left(\frac{\partial m'}{\partial m''}\right)_t+c''=c''-c',$$

так как

$$dm'+dm''=0 \text{ и } \left(\frac{\partial m'}{\partial m''}\right)_t=-1$$

(c' и c'' не дифференцируются, ввиду того что зависят только от t, а производная берется при $t=\text{const}$).

Однако правые части формул (6-83) и (6-85) построены иначе, чем в формуле (13-46).

Пользуясь (13-46), можно доказать, что в критической точке кривая, представляющая скрытую теплоту парообразования в функции температуры, подходит к оси температур под прямым углом (фиг. 8-7, § 8-4,2°). Действительно, в критической точке:

по (13-25) $L=0$ (так как $v''-v'=0$); по [8-Е] $c''=-\infty$;

по § 8-5,2° $c'=+\infty$. (6-85)

Поэтому в критической точке

$$\frac{dL}{dt}=(-\infty)-(+\infty)=-\infty.$$

13-7. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ИЗОДИНАМИЧЕСКОГО И ИЗЭНТАЛЬПИЧЕСКОГО ПРОЦЕССОВ

1°. Выражения для l и b, будучи внесены в (9-2) и (9-20), приводят их к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v - p}{C_v}, \tag{13-47}$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p - V}{C_p}. \tag{13-48}$$

Эти выражения могут быть несколько преобразованы. В самом деле, найдя производные

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_v \text{ и } \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p,$$

убедимся, что

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v - p = T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial t}\right]_v;$$

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p - V = T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{V}{T}\right)}{\partial t}\right]_p;$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = -\frac{T^2}{C_v}\left[\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial t}\right]_v; \tag{13-49}$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = \frac{T^2}{C_p}\left[\frac{\partial\left(\frac{V}{T}\right)}{\partial t}\right]_p. \tag{13-50}$$

Наконец, в случае однородных систем можно температурные эффекты изодинамического и изэнтальпического процессов выразить через коэффициенты α_p и β_v, причем:

$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ — коэффициент объемного расширения при постоянном давлении;

$\beta_v = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ — коэффициент термической упругости при постоянном объеме.

Имеем:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = -\frac{p}{C_v}(T\beta_v - 1); \tag{13-51}$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha_p - 1). \tag{13-52}$$

Последние два выражения удобны в тех случаях, когда значения α_p и β_v известны; так, например, в случае идеальных газов $\alpha_p = \beta_v = \frac{1}{T}$, и поэтому

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = 0.$$

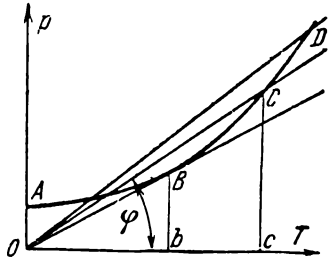
2°. Рассмотрим некоторые применения выражения (13-47) и (13-49) температурного эффекта изодинамического процесса. В системе жидкость — пар $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{dp}{dt}$ и

$$T\frac{dp}{dt} > p;\ T\frac{dp}{dt} - p > 0. \tag{13-53}$$

Пусть в системе жидкость — пар происходит расширение в пустоту. Тогда, так как $C_v > 0$ всегда, имеем на основании (13-53):

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = -\frac{T\frac{dp}{dt} - p}{C_v} < 0. \tag{13-54}$$

Но при расширении в пустоту $dV > 0$. Поэтому (13-54) позволяет утверждать, что в системе жидкость—пар этот процесс всегда вызывает понижение температуры.



Фиг. 13-11.

Переходя к произвольным системам, предположим, что дана изохора в координатной системе $p - T$ (фиг. 3-11 и 13-12). Обозначим через φ угол, образуемый радиус-вектором произвольной точки изохоры с осью OT:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{p}{T};\ \left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_v = \left[\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial t}\right]_v$$

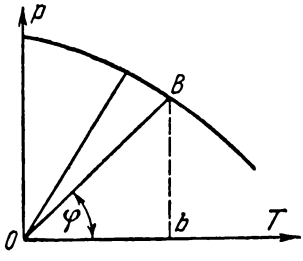
(13-49) примет вид:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = -\frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_v \tag{13-55}$$

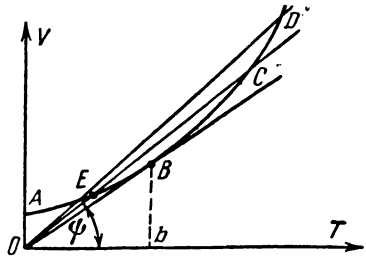
Из (13-55) заключаем, что производные $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u$ и $\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_v$ должны иметь разные знаки.

На фиг. 13-12 при увеличении температуры p уменьшается и $\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_v < 0$; следовательно, $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u > 0$. На фиг. 13-11 при увеличении T от нуля φ и $\operatorname{tg}\varphi$ сначала уменьшаются (0° К до $T = 0b$), а затем возрастают.

Поэтому на участке AB изохоры $\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_v < 0$; в точке B $\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_v = 0$; на участке BD $\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_v > 0$. Таким образом, на



Фиг. 13-12.



Фиг. 13-13.

участке AB температурный эффект изодинамического процесса $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u > 0$; в точке B $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u = 0$, а на участке BD $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_u < 0$.

3°. Если дана изобара в координатной системе $T - V$ (фиг. 13-13) и через ψ обозначить угол, образуемый радиус-вектором произвольной точки изобары с осью $0T$, то аналогично (13-55) получим:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = \frac{T^2}{C_p}\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\psi}{\partial t}\right)_p \qquad (13\text{-}56)$$

Отсюда видно, что производные $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ и $\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\psi}{\partial t}\right)_p$ всегда имеют один знак. Поэтому в случае, когда изобара имеет вид линии $ABCD$ на фиг. 13-13, на участке AB (между температурами 0° К и $T = 0b$)

$$\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\psi}{\partial t}\right)_p < 0 \text{ и } \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H < 0.$$

В точке B угол ψ достигает минимума, а на участке BD он возрастает при увеличении t. Следовательно, в точке

$$\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\psi}{\partial t}\right)_p = 0; \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H = 0,$$

а на участке BD

$$\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\psi}{\partial t}\right)_p > 0; \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H > 0.$$

Так, например, если бы дросселирование начиналось в различных точках изобары $ABCD$ (фиг. 13-13), то (так как при дросселировании $dp<0$) мы бы имели: повышение температуры на участке AB и понижение температуры на участке BD. В точке B при понижении давления на dp в результате дросселирования температура вовсе не изменилась бы.

Нужно заметить, что формулы (13-48), (13-50), (13-52) и (13-56) непригодны для установления температурного эффекта изэнтальпического процесса в системе жидкость — пар. Причина этого ясна: в этой системе изобара совпадает с изотермой, и поэтому $C_p=\infty$; $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=\infty$. Следовательно, в (13-48) и (13-50) правая часть принимает вид неопределенности $\frac{\infty}{\infty}$.

Однако в системе жидкость — пар нет нужды в особых формулах для определения температурного эффекта изэнтальпического процесса. В этой системе давление зависит только от температуры, и поэтому при всех процессах производные $\frac{dp}{dt}$ или $\frac{dt}{dp}$ вполне определяются температурой (или давлением) и от процесса не зависят:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H=\frac{dt}{dp}$$

13-8. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

1°. Теорема [12-B]

„Во всяком обратимом цикле с одним источником внешняя работа W_e равна нулю“ (12-5) приводит к новому, очень важному признаку системы, который называется свободной энергией. Прежде всего обратимые циклы с одним источником возможны только тогда, если температура системы постоянна и равна температуре среды. Таким образом, теорему [12-B] можно записать так:

В обратимом изотермическом цикле

$$\oint D_t W_e=0. \tag{13-57}$$

Отсюда следует:

$$\int\limits_{1a2} D_t W_e=\int\limits_{1b2} D_t W_e=\int\limits_{1}^{2} D_t W_e, \tag{13-58}$$

т. е. в обратимых изотермических процессах внешняя работа вполне определяется начальным и конечным состояниями системы.

Условимся в отличие от обратимых процессов величины, относящиеся к необратимым процессам, отмечать чертой над буквой. Можно высказать следующее положение:

[13-Е]. Всем системам присущ признак F, называемый свободной энергией (или рабочей функцией); в изотермических обратимых процессах приращение свободной энергии равно внешней работе:

$$d_t F = D_t W_e; \tag{13-59}$$

$$F_2 - F_1 = \int_1^2 D_t W_e = W_{e12} \tag{13-60}$$

Формулы (13-59) и (13-60) справедливы только в случае обратимых изотермических процессов. Действительно, одним из следствий постулата Томсона является теорема [12-Е]: Если одно и то же изотермическое изменение состояния можно осуществить и необратимым и обратимым образом, то внешняя работа необратимого процесса больше внешней работы обратимого, т. е.

$$\int_1^2 D_t \overline{W}_e > \int_1^2 D_t W_e. \tag{13-61}$$

Иллюстрацией может служить, например, изотермическое расширение идеального газа. Пусть изотермическое увеличение объема от V_1 до V_2 происходит обратимо; тогда, как известно,

$$W_{e12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где n — число граммолей.

При расширении в пустоту от V_1 до V_2 (которое необратимо и оказывается изотермическим в случае идеального газа)

$$\overline{W}_{e12} = 0.$$

Следовательно, $\overline{W}_{e12} > W_{e12}$, как и должно быть согласно (13-61).

Из (13-61) непосредственно следует, что при необратимых изотермических процессах равенства (13-59) и (13-60) должны быть заменены неравенствами

$$d_t F < D_t \overline{W}_e;$$

$$F_2 - F_1 < \overline{W}_{e12}.$$

К определению признака „свободная энергия" и его различным свойствам мы вернемся в гл. 18.

Здесь мы установим связь между свободной и внутренней энергиями системы. Эта зависимость имеет весьма широкую область применений и может быть выведена из (13-23).

2°. Рассмотрим обратимый цикл *abcda* (фиг. 13-10).

Если F — свободная энергия, то по (13-60)

$$\left.\begin{aligned} F_b - F_a &= W_{eab}; \\ F_d - F_c &= W_{ecd}. \end{aligned}\right\} \tag{13-62}$$

Так как процессы *bc* и *da* изохорны, то внешняя работа за весь цикл

$$W_e = W_{eab} + W_{ecd} = F_b - F_a + F_d - F_c = (F_d - F_a) - (F_c - F_b). \tag{13-63}$$

(13-63) можно преобразовать следующим образом.

Пусть в числе параметров системы находятся t и V

Тогда, так как ad — изохора ($dV = 0$), а разность температур t_d и t_a бесконечно мала ($t_d - t_a = dt$), то

$$F_d - F_a = \left(\frac{\partial F_a}{\partial t}\right)_{v_a} dt.$$

Здесь индекс a указывает на то, что производная берется в состоянии a, в котором свободная энергия равна F_a.

Но $t_c - t_b = t_d - t_a = dt$ и cb — тоже изохора ($dV = 0$), поэтому

$$F_c - F_b = \left(\frac{\partial F_b}{\partial t}\right)_{v_b} dt.$$

Индексом b подчеркивается, что производная берется в состоянии b, где свободная энергия равна F_b.

Теперь (13-63) примет вид:

$$W_e = \left(\frac{\partial F_a}{\partial t}\right)_{v_a} dt - \left(\frac{\partial F_b}{\partial t}\right)_{v_b} dt.$$

Мы снова должны воспользоваться теоремой (13-23).

Согласно первому началу

$$Q_{ab} = (U_b - U_a) - W_{eab},$$

или по (13-62)

$$Q_{ab} = (U_b - U_a) - (F_b - F_a). \tag{13-64}$$

Согласно (13-23)

$$\left[\left(\frac{\partial F_a}{\partial t}\right)_{v_a} - \left(\frac{\partial F_b}{\partial t}\right)_{v_b}\right] dt = \frac{(U_b - U_a) - (F_b - F_a)}{T_a} dt.$$

Так как величины, встречающиеся в этом равенстве, относятся к состояниям a и b, принадлежащим изотерме ab, то можно T_a заменить через T (без индекса). Умножив на T, сократив на dt и перегруппировав, имеем:

$$U_b - U_a = \left[F_b - T\left(\frac{\partial F_b}{\partial t}\right)_{v_b}\right] - \left[F_a - T\left(\frac{\partial F_a}{\partial t}\right)_{v_a}\right]. \quad (13\text{-}65)$$

Состояния a и b выбраны совершенно произвольно на обратимой изотерме, поэтому (13-65) может быть справедливым только при условии, что в любой точке изотермы

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_v + \varphi(T), \quad (13\text{-}66)$$

где $\varphi(T)$ — неизвестная функция одной только температуры (между тем как F — функция V, T и других параметров).

Впоследствии будет показано, что функцию $\varphi(T)$ нужно считать равной нулю. Таким образом, получим:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_v \quad (13\text{-}67)$$

или, так как

$$F - T\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_v = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial t}\right]_v,$$

$$U = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial t}\right]_v \quad (13\text{-}68)$$

Отсюда

$$d_v\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T^2}dt,$$

а после интегрирования

$$\frac{F}{T} = -\int\frac{U}{T^2}dt + \omega(V), \quad (13\text{-}69)$$

где $\omega(V)$ — произвольная функция объема.

(Когда при интегрировании некоторые величины остаются постоянными, произвольная постоянная является функцией этих величин; здесь интегрирование производится при $V = \text{const}$; $\omega(V)$ заменяет произвольную постоянную). Таким образом,

$$F = -T\int\frac{U}{T^2}dt + T\omega(V). \quad (13\text{-}70)$$

Зависимости (13-68) — (13-70) имеют очень широкую область применений.

ЗАДАЧИ

13-1. Даны температуры обратимого цикла *12341* Карно и скрытая теплота Q_{12} изотермического процесса *12*. Определить Q_{34} в предположении, что:

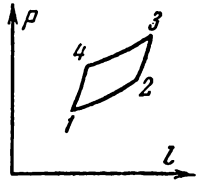
а) $Q_{12} > 0$; $t_3 < t_1$;
б) $Q_{12} > 0$; $t_3 > t_1$;
в) $Q_{12} < 0$; $t_3 < t_1$;
г) $Q_{12} < 0$; $t_3 > t_1$;

13-2. Даны температуры t_a, t_c изотерм обратимого цикла Карно *abcda*, скрытая теплота изотермического процесса *ab* и степени сухости x_c'', x_d'' в начале и конце изотермы *cd*.

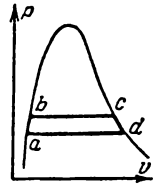
Определить удельную скрытую теплоту парообразования при температуре t_c

13-3. P — сила, растягивающая металлическую проволоку; скрытая теплота изотермического удлинения проволоки положительна: $D_l Q > 0$ при $d_l l > 0$, где l — длина проволоки.

Растягивая и сжимая проволоку попеременно, то изотермическим, то адиабатическим образом, осуществляют обратимый цикл Карно *12341* (фиг. 13-14).



Фиг. 13-14.



Фиг. 13-15.

Установить знак изменения температуры проволоки при ее адиабатическом удлинении и определить, является ли *12341* циклом теплового двигателя или теплового насоса.

13-4. Зная вид графика функции $p = \varphi(t)$ в координатной системе $p - T$ (см. фиг. 2-3):

а) выяснить, какая из двух величин больше: удельная скрытая теплота парообразования L или работа давления $p(v'' - v')$, при изотермическом превращении в насыщенный пар единицы массы насыщенной жидкости;

б) показать, что при одной и той же температуре удельная внутренняя энергия насыщенного пара больше удельной внутренней энергии насыщенной жидкости.

13-5. Рассмотреть обратимый цикл *abcda* (фиг. 13-15), в котором $p_b - p_a = dp$ и $t_b - t_a = dt$, и вывести зависимость (13-46):

$$\frac{dL}{dt} - \frac{L}{T} = c'' - c'.$$

Указание. В обратимом цикле $\oint DQ = \oint p dv$; вычислить отдельно $\oint DQ$ и $\oint p dv$ (воспользоваться формулой (13-25)].

13-6. Вычислить температурный коэффициент дросселирования для газа CO при $t = 25°$ C и $p = 400$ *ат*, имея в виду, что при указанных значениях t и p по данным эксперимента $\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = 0{,}84$, а молярные объем и теплоемкость c_p равны 76,25 *см*³ и 8,91 *кал/град*.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ЭНТРОПИЯ

14-1. ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ПЕРЕХОДА ОТ ЦИКЛОВ К ПРОЦЕССАМ ПРИ ВЫРАЖЕНИИ ВТОРОГО НАЧАЛА

Второе начало термодинамики, как мы видели, приводит к ряду существенных заключений, которые не могут быть получены при помощи одного только первого начала. К числу важных результатов должны быть отнесены: выражения для открытых теплот L, l, b, доказательство существования признака системы, называемого свободной энергией, выяснение зависимости между внутренней и свободной энергиями, теоремы о взаимном расположении обратимых адиабаты и изотермы, обратимой и необратимой адиабат и т. д.

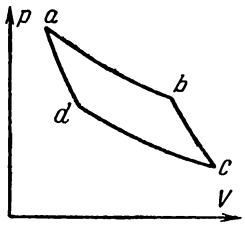
Однако второе начало в форме постулата Томсона относится к циклам; между тем гораздо удобнее рассматривать произвольные — конечные или элементарные — процессы, чем придумывать и рассматривать циклы. Поэтому целесообразно придать второму началу форму, применимую к произвольным процессам.

14-2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

1°. Согласно (13-3) в случае обратимого цикла Карно $abcda$ (фиг. 14-1), совершаемого в произвольной системе,

$$\frac{Q_{ab}}{T_a}+\frac{Q_{cd}}{T_c}=0. \tag{14-1}$$

Здесь ab, cd — изотермы; T_a, T_c — их абсолютные температуры; Q_{ab}, Q_{cd} — скрытые теплоты процессов ab, cd (bc, da — адиабаты).



Фиг. 14-1.

Еще раньше (§ 10-7) это равенство было выведено для случая, когда система — идеальный газ. Там же (§ 10-8) было показано, что при произвольном обратимом цикле в идеальном газе

$$\oint\frac{DQ}{T}=0. \tag{14-2}$$

Равенство (14-2) является прямым следствием соотношения (14-1) и для вывода его, коль скоро последнее доказано, не требуется никаких ссылок на свойства системы. Таким образом, можно утверждать, что равенство (14-2) справедливо для произвольной системы.

Из (14-2) заключаем:

$$\int_{1a2} \frac{DQ}{T} = \int_{1b2} \frac{DQ}{T} = \int_{1c2} \frac{DQ}{T}, \tag{14-3}$$

если процессы *1a2*, *1b2*, *1c2* ... , приводящие систему из состояния *1* в состояние *2*, обратимы. Это означает, что для всех обратимых процессов, начинающихся в состоянии *1* и кончающихся в состоянии *2*, интеграл $\int_1^2 \frac{DQ}{T}$ имеет одно значение.

Положим

$$\frac{DQ}{T} = dS; \tag{14-4}$$

тогда (14-2) напишется так:

$$\oint dS = 0. \tag{14-5}$$

Согласно [5-О] получаем:

[14-А]. *S* является признаком системы (функцией состояния) и называется энтропией. Ее значения в состояниях равновесия *1* и *2* совершенно не зависит от того, является ли процесс перехода системы из состояния *1* в состояние *2* обратимым или необратимым. Если процесс обратим, то элементарное изменение энтропии

$$dS = \frac{DQ}{T},$$

а изменение ее при переходе из состояния *1* в состояние *2* выражается интегралом

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{DQ}{T} \tag{14-6}$$

2°. Какова зависимость между энтропией всей системы и энтропиями частей?

Предположим, что термически однородная система мысленно разделена на *n* частей; если в обратимом процессе *k*-тая часть системы получает извне количество тепла DQ_k, то приращения энтропий частей *1*, *2*, *n* будут:

$$dS_1 = \frac{DQ_1}{T}; \quad dS_2 = \frac{DQ_2}{T}; \qquad dS_n = \frac{DQ_n}{T}.$$

С другой стороны,

$$DQ = DQ_1 + DQ_2 + \ldots + DQ_n = \Sigma DQ_k$$

есть тепло, полученное всей системой, и поэтому

$$dS = \frac{DQ}{T},$$

где S — энтропия всей системы. Согласно предыдущему равенству имеем:

$$dS = \frac{DQ_1 + DQ_2 + \ldots + DQ_n}{T},$$

или

$$dS = dS_1 + dS_2 + \ldots + dS_n.$$

На основании этого принимают:

$$S = S_1 + S_2 + \ldots + S_n = \Sigma S_k. \tag{14-7}$$

Так, например, энтропия системы жидкость — пар

$$S = S' + S'',$$

где S' и S'' — энтропии жидкости и пара.

При выводе (14-7) мы предполагали термическую однородность системы. Принимают, что это равенство справедливо и в случае термически неоднородных систем, и, таким образом, считают, что энтропия любой системы равна сумме энтропий частей, занимающих различные участки пространства, т. е.

$$S = S_1 + S_2 + \ldots + S_n = \Sigma S_k. \tag{14-8}$$

В случае термически неоднородной системы соотношение (14-8) также вполне аналогично равенствам

$$V = V_1 + V_2 + \ldots + V_n = \Sigma V_k;$$
$$U = U_1 + U_2 + \ldots + U_n = \Sigma U_k,$$

где V и U — объем и внутренняя энергия всей системы; V_k и U_k — те же величины k-той части системы.

Таким образом, энтропия — экстенсивный признак системы.

3°. В [6-Р] показано, что в системах, характеризуемых тремя параметрами, изохорное сообщение одного и того же количества тепла приводит к одному и тому же изменению состояния независимо от того, обратим изохорный процесс или нет.

Из этого, так как энтропия является признаком системы, следует, что в системе с тремя параметрами изохорное сообщение некоторого количества тепла вызывает одинаковое изменение энтропии независимо от того, обратим изохорный процесс или нет.

4°. Постулат Томсона позволяет распространить на все системы теорему (10-59), выведенную для идеальных газов; таким образом получаются зависимости (14-2), (14-4), (14-5).

Однако, если не прибегать к свойствам идеальных газов, то постулат Томсона приводит к соотношениям

$$\oint \frac{DQ}{\theta} = 0; \tag{14-2'}$$

$$dS = \frac{DQ}{\theta}; \tag{14-4'}$$

$$\oint dS = 0, \tag{14-5'}$$

где θ — одна и та же для всех систем функция температуры, называемая термодинамической температурой.

Покажем, что θ и абсолютная температура $T = t + 273{,}16$ связаны равенством

$$\theta = aT, \quad a \text{ — произвольная постоянная.}$$

Для этого достаточно рассмотреть произвольный обратимый цикл в идеальном газе. По (10-59) и (14-2')

$$\oint \frac{DQ}{T} = 0, \qquad \oint \frac{DQ}{\theta} = 0.$$

Ввиду полной произвольности обратимого цикла оба эти соотношения могут быть одновременно верны только при условии, что $\theta = aT$

Отсюда следует, что нуль термодинамической шкалы температур совпадает с нулем шкалы абсолютных температур. Принимают, что произвольная постоянная $a = 1$.

14-3. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ

1°. Рассмотрим некоторые применения полученных зависимостей.

В обратимом изотермическом процессе $T = \text{const}$ и по (14-7) приращение энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_{12}}{T}, \tag{14-9}$$

где $Q_{12} = \int_1^2 DQ$ — скрытая теплота обратимого процесса. Таким образом,

[14-Б]. Приращение энтропии в обратимом изотермическом процессе равно частному от деления скрытой теплоты процесса на абсолютную температуру.

Например, приращение энтропии, вызванное обратимым изотермическим превращением m грамм насыщенной жидкости

в пар, равно $\frac{mL}{T}$, где L — удельная теплота парообразования при температуре T

Пусть изотермический переход из состояния *1* в состояние *2* может быть и обратимым и необратимым и количества теплот этих процессов соответственно равны Q_{12} и $\bar{Q}_{12}$.

По [12-Д] $\bar{Q}_{12} < Q_{12}$; приращение же энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ вполне определяется состояниями *1* и *2* и одинаково в обоих процессах.

По (14-9)

$$\Delta S = \frac{Q_{12}}{T};$$

поэтому

$$\Delta S > \frac{\bar{Q}_{12}}{T}. \tag{14-10}$$

Если состояния *1* и *2* бесконечено близки, то, обозначив через $D\bar{Q}$ теплоту элементарного необратимого изотермического перехода, имеем:

$$d_t S > \frac{D\bar{Q}}{T}, \quad \text{или} \quad d_t(TS) > D_t\bar{Q}.$$

В обратимых адиабатических процессах $DQ = 0$ и, следовательно,

$$dS = 0. \tag{14-11}$$

Это означает, что

[14-В]. Обратимый адиабатический процесс не вызывает изменения энтропии.

Процессы, не изменяющие энтропии системы, называются изэнтропическими.

Поэтому положение [14-В] можно высказать и в несколько ином виде.

[14-В′]. Обратимые адиабатические процессы являются вместе с тем и изэнтропическими.

Постоянство энтропии в обратимых адиабатических процессах и выражение (14-9) приращения энтропии в обратимом изотермическом процессе легко объясняют зависимость (14-1).

На фиг. 14-1 *bc* и *da* — обратимые адиабаты, и поэтому в точках *b* и *c* энтропии одинаковы: $S_b = S_c$; таким же образом $S_d = S_a$.

Отсюда следует:

$$S_b - S_a = S_c - S_d,$$

или

$$(S_b - S_a) + (S_d - S_c) = 0. \tag{14-12}$$

По (14-9) в обратимо-изотермических процессах ab и cd

$$S_b - S_a = \frac{Q_{ab}}{T_a}; \quad S_d - S_c = \frac{Q_{cd}}{T_c}$$

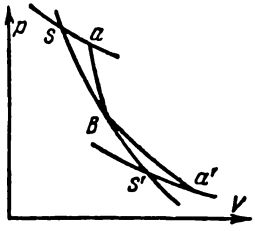
Таким образом, (14-12) и (14-9) выражают то же: сумма приращений $S_b - S_a$ и $S_d - S_c$ энтропий на двух изотермах в цикле Карно равна нулю, так как эти изотермы расположены между двумя обратимыми адиабатами.

2°. Пусть адиабатический процесс необратим. Тогда

$$d_a S > 0, \qquad (14\text{-}13)$$

где индекс a означает „в необратимом адиабатическом процессе".

Этот результат может быть выведен из теоремы [12-О].



Фиг. 14-2.

Теорема утверждает, что в любой системе изменение состояния, вызванное необратимым адиабатическим процессом Ba, может быть достигнуто посредством последовательности обратимо-адиабатического процесса Bs и такого обратимо-изотермического процесса sa, скрытая теплота которого положительна (фиг. 14-2).

Пусть в состояниях B, a, s энтропии системы соответственно равны S_B, S_a, S_s. Тогда

$$S_a - S_B = (S_a - S_s) + (S_s - S_B).$$

Но процесс Bs — обратимо-адиабатический и согласно [14-В] энтропия должна быть неизменной. Следовательно, $S_s - S_B = 0$. Что же касается разности $S_a - S_s$, то процесс sa — обратимо-изотермический и, как сказано, его скрытая теплота $Q_{sa} > 0$.

Поэтому на основании (14-9) имеем:

$$S_a - S_s = \frac{Q_{sa}}{T}.$$

Таким образом,

$$S_a - S_B = S_a - S_s > 0. \qquad (14\text{-}14)$$

3°. В термически неоднородной системе могут происходить адиабатные необратимые процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии.

Рассмотрим простейшую термически неоднородную систему, состоящую из частей *1* и *2*, температуры которых неодинаковы. Величины, относящиеся к частям *1* и *2*, условимся обозначать соответственно индексами 1 и 2 (T_1, S_1, dS_1, DQ_1; T_2, S_2, dS_2, DQ_2);

величины, относящиеся ко всей системе, будем писать без индексов (S, dS, DQ).

Предположим ,что:

а) жесткая и адиабатная оболочка изолирует систему от окружающей среды;

б) $T_1 > T_2$;

в) каждая из частей *1* и *2* вполне характеризуется тремя параметрами; например, пусть *1* и *2* — куски одного и того же металла или пусть *1* и *2* химически неодинаковы, но отделены друг от друга теплопроводящей диафрагмой, вовсе непроницаемой для материи.

Из „а" заключаем, что $DQ = 0$; из „б" следует, что теплота будет переходить от части *1* к части *2*, а вызванные этим переходом количества теплоты DQ_1 и DQ_2 удовлетворяют условиям

$$DQ_1 < 0; \quad DQ_2 > 0.$$

Согласно „в" и тому, что сказано в § 14-2,4°, при переходе теплоты от части *1* к части *2* приращения dS_1 и dS_2 их энтропий будут такими же, как если бы количества DQ_1 и DQ_2 теплоты были сообщены обратимым образом, т. е.

$$dS_1 = \frac{DQ_1}{T_1} < 0; \quad dS_2 = \frac{DQ_2}{T_2} > 0.$$

Наконец, по (14-8)

$$S = S_1 + S_2; \quad dS = dS_1 + dS_2.$$

Таким образом,

$$dS = \frac{DQ_1}{T_1} + \frac{DQ_2}{T_2} = DQ_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

В этом выражении $DQ_2 > 0$; $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$, так как $T_1 > T_2$. Поэтому

$$dS > 0.$$

Этот результат формулируется следующим образом:

[14-Г]. В термически неоднородной системе, адиабатно изолированной от окружающей среды, переход тепла от части с более высокой температурой к части, температура которой ниже, вызывает увеличение энтропии системы.

В итоге рассмотрения различных адиабатических процессов мы замечаем, что

[14-Д]. Нет таких адиабатических процессов, которые могли бы вызвать уменьшение энтропии системы. Вполне обратимые адиабатические процессы являются изэнтропическими.

Необратимые адиабатические процессы увеличивают энтропию системы.

Поэтому при любом адиабатическом процессе (индекс a)

$$d_a S \geqslant 0. \tag{14-15}$$

4°. По [14-А] энтропия — признак системы. Если за параметры системы приняты x, y, z, ... и энтропия не находится в числе параметров, то она является однозначной функцией состояния, т. е.

$$S=f(x, y, z, \ldots).$$

Знание функции $f(x, y, z, \ldots)$ дало бы нам возможность определить численное значение энтропии в любом состоянии системы и элементарное приращение энтропии при переходе в соседнее, бесконечно близкое состояние; знание же dS позволило бы установить элементарное тепло обратимого перехода в соседнее состояние, исходя из зависимости (14-4).

Но вид функции $f(x, y, z, \ldots)$ неизвестен; основные свойства энтропии устанавливаются вторым началом, пользуясь которым можно определить только приращение энтропии при переходе из некоторого состояния в соседнее, бесконечно близкое.

Таким образом, если не вводить новых допущений, то термодинамика не дает средств к определению значения энтропии в каком-либо состоянии.

Дальше мы увидим (§ 14-5 и 14-6), что частные производные $\frac{\partial S}{\partial x}$ и $\frac{\partial S}{\partial y}$ функции $S=f(x, y, z, \ldots)$ удается в ряде случаев определить, когда функция $f(x, y, z, \ldots)$ вовсе не дана. Это весьма важно потому, что

$$dS=\frac{\partial S}{\partial x}dx+\frac{\partial S}{\partial y}dy+\frac{\partial S}{\partial z}dz+\ldots \tag{14-16}$$

Если частные производные в правой части (14-16) известны, то по данным элементарным приращениям параметров x, y, z можно определить элементарное приращение dS, а по dS на основании (14-4) найти DQ.

Эти соображения совершенно аналогичны тем, которые были высказаны относительно внутренней энергии в § 6-3, 3°, 4°.

14-4. ПРИМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ

1°. В последующем будем предполагать системы термически однородными.

Так как в обратимых процессах по (14-4)

$$DQ=TdS,$$

то можно во всех выражениях, относящихся к обратимым процессам, заменить DQ через TdS.

Так, например,

$$C_v=\frac{D_vQ}{d_vt};$$

заменив D_vQ через Td_vS, имеем:

$$C_v=T\frac{d_vS}{d_vt}=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v \tag{14-17}$$

Теплоемкость любого обратимого процесса, в котором элементарное количество тепла DQ вызывает приращения температуры и энтропии на dt и dS, будет:

$$C=\frac{DQ}{dt}=T\frac{dS}{dt} \tag{14-18}$$

Если процесс изобарный, то

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p \tag{14-19}$$

Введем удельную энтропию s однородного тела: если его масса и энтропия m и S, то $S=ms$.

В системе жидкость—пар (индексы $'$ и $''$ относятся соответственно к насыщенным жидкости и пару)

$$S=m's'+m''s'', \tag{14-20}$$

причем, как и все удельные величины в этой системе, s' и s'' — функции только t или только p.

Теплоемкость $C_{m''}=\left(\frac{DQ}{dt}\right)_{m''}$ (см. § 8-3) напишется теперь так:

$$C_{m''}=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{m''}, \tag{14-21}$$

а удельные теплоемкости c' и c'' на нижней и верхней предельных кривых

$$c'=T\frac{ds'}{dt};\quad c''=T\frac{ds''}{dt} \tag{14-22}$$

В (14-22) взяты полные производные s' и s'' по t, так как s' и s'' зависят, как было сказано несколько выше, только от t.

2°. Скрытая теплота обратимого изотермического процесса *12* [см. (14-9)]

$$Q_{12}=T(S_2-S_1).$$

Скрытая теплота изменения объема

$$l=\left(\frac{DQ}{dV}\right)_t=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t \tag{14-23}$$

Таким же образом

$$b=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t \tag{14-24}$$

Удельная скрытая теплота парообразования

$$L=\left(\frac{DQ}{dm''}\right)_t=T\left(\frac{\partial S}{\partial m''}\right)_t,$$

но по (14-20)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m''}\right)_t=s''-s' \tag{14-25}$$

(это вполне аналогично равенствам

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t=v''-v'; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m''}\right)=u''-u'.$$

Таким образом,

$$L=T(s''-s'). \tag{14-26}$$

Продифференцировав по t, получим:

$$\frac{dL}{at}=(s''-s')+T\left(\frac{ds''}{dt}-\frac{ds'}{dt}\right).$$

Воспользовавшись (14-22) и (14-26), приходим к знакомой зависимости (см. § 13-6)

$$c''-c'=\frac{dL}{dt}-\frac{L}{T} \tag{14-27}$$

3°. Рассмотрим произвольную систему с тремя параметрами; пусть в качестве параметров приняты $m=\text{const}$, V, t. Тогда

$$S=f(m=\text{const};\ V,\ t)$$

и

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v dt+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t dV$$

После умножения на T имеем:

$$TdS=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v dt+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t dV$$

или по (14-4), (14-17) и (14-23)

$$DQ=C_v dt+l dV. \tag{14-28}$$

Таким же образом, приняв за параметры m, p, t, получим (при $m=\text{const}$):

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)dt+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)dp$$

и отсюда после умножения на T:

$$DQ=C_p dt+b dp \text{ и т. д.} \qquad (14\text{-}29)$$

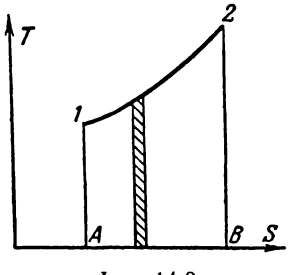
Конечно, только что приведенный вывод выражений для DQ гораздо проще того, который был дан в § 7-5 и 7-6.

Зависимости (14-27) — (14-29) показывают, что в ряде случаев удается исключить энтропию и в окончательном виде получить соотношения, вовсе ее не содержащие. Несколько таких примеров приведено в § 16-4.

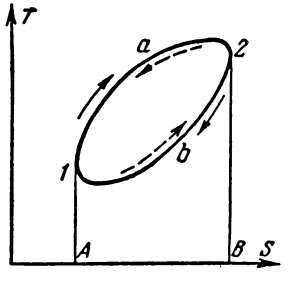
4°. Так как абсолютная температура всегда положительна, то из равенства

$$DQ=TdS$$

следует, что в обратимых процессах DQ и dS всегда имеют один и тот же знак. Так, если система получит извне положительное количество тепла, то энтропия должна возрасти; наоборот, возрастание энтропии в обратимом процессе возможно только при условии получения системой извне положительного тепла.



Фиг. 14-3.



Фиг. 14-4.

Предположим, что мы имеем возможность определять энтропию системы в любом состоянии. Тогда при обратимом сообщении тепла можно было бы в различных очень близких друг к другу состояниях определять S и T, и мы получили бы в системе координат T—S некоторую линию *12* (фиг. 14-3), называемую линией процесса.

Легко показать, что площадь $A12BA$ в соответствующем масштабе представляет теплоту обратимого процесса *12*. Действительно, бесконечно малое основание заштрихованной полоски равно dS, ее высота — абсолютная температура; следовательно, площадь полоски равна TdS.

С другой стороны,

$$Q_{12}=\int_1^2 TdS=\text{площ. } A12BA.$$

Таким образом,

[14-Е]. На диаграмме T-S теплота Q_{12} обратимого процесса пропорциональна площади, ограниченной линией процесса, крайними ординатами и отрезком оси абсцисс между этими ординатами.

Если в процессе энтропия возрастает, тепло Q_{12} положительно, если же линия процесса идет справа налево (энтропия уменьшается), тепло отрицательно.

5°. S и T — признаки системы; в конце цикла каждый из признаков возвращается к своему начальному значению; поэтому на диаграмме T—S линия цикла должна быть замкнутой.

Покажем, что

[14-Ж]. Теплота Q, полученная системой извне, в течение обратимого цикла равна—при подходящем выборе масштаба—площади контура цикла на диаграмме T—S и оказывается положительной, когда контур обходится в направлении вращения часовой стрелки. Когда контур обходится в направлении, противоположном вращению часовой стрелки, теплота Q отрицательна.

Действительно, пусть *1a2b1* — контур цикла (фиг. 14-4). Проведем крайние ординаты: левую *A1* и правую *B2*. Тогда на участке *1a2* энтропия возрастает и по [14-Е]

$$Q_{1a2}=\text{площ. } A1a2BA>0.$$

На участке *2b1* энтропия убывает, и поэтому

$$Q_{2b1}=\text{площ. } A1b2BA<0.$$

Тепло

$$Q_{1a2b1}=Q_{1a2}+Q_{2b1}=\text{площ. } A1a2BA+\text{площ. } A1b2BA.$$

Так как бóльшая площадь *A1a2BA* положительна, а меньшая площадь *A1b2BA* отрицательна, то их сумма равна площ. *1a2b1*, охватываемой контуром цикла. В этом случае контур цикла обходится по часовой стрелке.

Если, наоборот (пунктирные стрелки), энтропия возрастает на участке *1b2* и уменьшается на участке *2a1*, то

$$Q_{1b2}>0;\ Q_{2a1}<0 \text{ и } Q_{1b2a1}=Q_{1b2}+Q_{2a1},$$

причем

$$|Q_{2a1}|=\text{площ. } A1a2BA, \text{ а } Q_{1b2}=\text{площ. } A1b2BA,$$

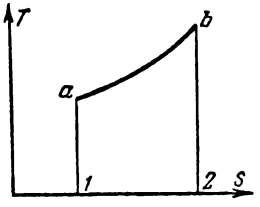
и поэтому

$$|Q_{2a1}|>Q_{1b2}.$$

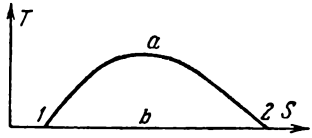
Итак, $Q_{1b2a1}=$площ. *1b2a1* и оказывается отрицательной; контур же теперь обходится против часовой стрелки.

Так как $Q+W_e=0$, то в случае обратимого цикла диаграмма T—S дает возможность определить и внешнюю работу W_e в течение цикла; в частности, $|W_e|$ равно площади контура цикла.

6°. Следует обратить внимание на одно существенное обстоятельство. По завершении цикла энтропия принимает свое начальное значение. Поэтому, если на некотором участке



Фиг. 14-5.



Фиг. 14-6.

цикла энтропия возрастает, должен быть и такой участок, на котором энтропия убывает. Отсюда заключают, что если на некотором участке цикла тепло поглощается системой, то должен существовать и такой участок, на котором система отдает тепло среде.

Это заключение стоит проанализировать.

Рассмотрим случай, когда цикл обратим. Предположим цикл таков, что при температурах выше абсолютного нуля энтропия или возрастает, или остается неизменной, уменьшается же энтропия только при температуре абсолютного нуля (фиг. 14-5 и 14-6). На фиг. 14-5 $S=$const в процессах *1a* и *b2* и убывает в процессе *21*, в котором $T=0=$const. На фиг. 14-6 энтропия возрастает в процессе *1a2* и убывает в изотермическом процессе *2b1* при $T=0$.

Так как в изотермических процессах по (14-9)

$$Q_{21}=T(S_1-S_2),$$

то при $T=0$ и конечной разности S_1-S_2 энтропий $Q_{21}=0$.

Из сказанного видно, что можно представить обратимые циклы, в которых система получает извне положительное тепло, но вовсе не отдает тепла окружающей среде.

Для этого вполне достаточно, чтобы энтропия уменьшалась только при температуре абсолютного нуля.

Таким образом, можно утверждать, что если абсолютный нуль достижим (см. гл. 22), то теоретически осуществимы такие обратимые циклы, в течение которых тепло получается системой, но не отдается.

14-5. СОЕДИНЕНИЕ ПЕРВОГО И ВТОРОГО НАЧАЛ

1°. Представим элементарный обратимый процесс; тогда

$$DW_e = -pdV; \quad DQ = TdS, \tag{14-30}$$

и первое начало

$$dU = DQ + DW_e \tag{14-31}$$

напишется так:

$$dU = TdS - pdV \tag{14-32}$$

(14-32) применимо ко всем системам при обратимости процесса. Отсюда, приняв равным нулю сначала dV, а затем dS, получаем:

$$d_v U = Td_v S; \quad d_s U = -pd_s V; \tag{14-33}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p. \tag{14-34}$$

2°. Существует другая важная зависимость, параллельная (14-32) и также справедливая при обратимых процессах в любой системе:

$$dH = TdS + Vdp. \tag{14-35}$$

Аналогично предыдущему легко для системы с тремя параметрами получить дифференциальные соотношения

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

3°. Соотношениями (14-32) и (14-35) пользуются очень часто. Мы тоже будем их применять постоянно. Здесь приведено по одному примеру применения этих зависимостей.

Положив в (14-32) $dU = 0$, получим равенство

$$d_u S = \frac{p}{T} d_u V, \tag{14-36}$$

в котором p и T положительны; отсюда заключаем, что в изодинамическом процессе энтропия и объем изменяются в одном направлении. Например, при изодинамическом сжатии системы энтропия должна уменьшиться.

В идеальном газе постоянного состава число параметров равно трем, внутренняя энергия зависит от температуры и числа n граммолей, отношение $\frac{p}{T}=\frac{nR}{V}$.

Поэтому, положив $n=1$ и заменив в (14-36) индекс u индексом t, получим:

$$d_t s=\frac{R}{v}\,d_t v=R d_t \ln v. \tag{14-37}$$

Неопределенное интегрирование дает для энтропии граммоля:

$$s=R\ln v+\varphi(t). \tag{14-38}$$

Здесь $\varphi(t)$ — произвольная функция температуры и заменяет произвольную постоянную интегрирования. (Как известно, произвольная постоянная интегрирования является функцией тех величин, которые остаются постоянными при интегрировании.)

(14-38) представляет выражение энтропии граммоля идеального газа постоянного состава.

Из (14-35) при $dH=0$ следует:

$$d_H S=-\frac{V}{T}\,d_H p. \tag{14-39}$$

Так как V и T всегда положительны, из (14-39) заключаем: во всяком изэнтальпическом процессе падение давления вызывает возрастание энтропии.

Имея в виду, что в идеальном газе H — функция температуры и числа n граммолей, и приняв $n=1$, мы могли бы из (14-39) получить выражение для энтропии граммоля идеального газа:

$$s=-R\ln p+\psi(t), \tag{14-40}$$

аналогичное (14-38); (14-40) может быть также выведено из (14-38), и наоборот. Об энтропии идеального газа см. § 14-7.

14-6. ЗАКОНЫ ВЗАИМНОСТИ

1°. Пусть

$$dz=A dx+B dy, \tag{14-41}$$

где A и B — функции x и y. Если dz — полный дифференциал, то, как известно,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y. \tag{14-42}$$

2°. Внутренняя энергия и теплосодержание — функции состояния; dU и dH — полные дифференциалы. Сравнивая выражение (14-32):

$$dU = TdS - pdV$$

с (14-41), мы должны положить

$$x = S,\ y = V;\ A = T;\ B = -p;$$

получим аналогично (14-42):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \tag{14-43}$$

Таким же образом зависимость

$$dH = TdS + Vdp \tag{14-35}$$

при $x = S$; $y = p$; $A = T$ и $B = V$ приводит к равенству

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{14-44}$$

3°. Мы можем весьма простым образом заменить dU и dH другими полными дифференциалами. В самом деле,

$$d(TS) = TdS + Sdt. \tag{14-45}$$

Вычтем почленно из (14-32) тождество (14-45);

тогда

$$dU - d(TS) = TdS - pdV - TdS - Sdt,$$

или

$$d(U - TS) = -Sdt - pdV \tag{14-46}$$

Таким же образом, вычтя почленно (14-45) из (14-35), получим:

$$d(H - TS) = -Sdt + Vdp. \tag{14-47}$$

T, S, U и H — признаки системы, параметры или функции состояния. Поэтому $U - TS$ и $H - TS$ должны быть тоже функциями состояния, а $d(U - TS)$ и $d(H - TS)$ — полными дифференциалами. Нам следует положить в (14-46)

$$x = t;\ y = V;\ A = -S;\ B = -p,$$

а в (14-67)

$$x = t;\ y = p;\ A = -S;\ B = V;$$

тогда (14-42) дает:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v; \tag{14-48}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p. \tag{14-49}$$

Соотношения (14-48) и (14-49) мы могли бы получить из сравнения выражений (14-23) и (13-29) для l и (14-24) и (13-31) для b:

$$l = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v; \tag{14-50}$$

$$b = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = -T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \tag{14-51}$$

4°. Зависимости вида (14-42), получающиеся из (14-41), когда dz — полный дифференциал, называются в физике „законами взаимности". Ими являются (14-43), (14-44), (14-48) и (14-49).

Значение этих соотношений двоякое: они очень полезны во всяких аналитических преобразованиях (см., например, § 16-5); к тому же они удваивают наши знания.

Действительно, если нам удалось, например, каким-нибудь образом установить численное значение частной производной $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ в некотором состоянии системы, то численное значение частной производной $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t$ в этом же состоянии можно определить непосредственно по (14-48) без каких бы то ни было новых вычислений или экспериментов.

Следует отметить, что в каждом из этих законов взаимности одна из двух частных производных содержит энтропию. Отсюда можно сделать два заключения:

а) Частную производную, содержащую энтропию и образующую одну из частей законов (14-43), (14-44), (14-48) и (14-49), можно заменить другой производной не содержащей энтропии. Например, по (14-44) частную производную $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$, содержащую энтропию, можно заменить частной производной $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$, не содержащей энтропии (индекс s означает только: в обратимо-адиабатическом процессе).

б) Умножив dS на T, получим элементарную теплоту DQ обратимого процесса. Поэтому каждый из этих законов взаимности можно выразить через теплоту какого-либо обратимого процесса.

Это непосредственно видно из соотношений (14-48) и (14-49), которые после умножения на T дают соответственно (14-50) и (14-51), где

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = l = \left(\frac{DQ}{dV}\right)_t;$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = b = \left(\frac{DQ}{dp}\right)_t.$$

Рассмотрим, например, соотношение (14-4); перепишем его так:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s;$$

Умножив обе части на T; тогда можем (14-4) представить в виде:

$$\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s \qquad (14\text{-}52)$$

Это равенство можно прочесть так:

[14-3]. Теплота обратимого изобарного увеличения объема на единицу равна произведению абсолютной температуры на частную производную давления по температуре при постоянной энтропии (т. е. в обратимо-адиабатическом процессе).

Таким же образом можно преобразовать соотношение (14-43).

Как и во всех аналогичных случаях формулировка [14-3] поясняет смысл $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p$, а не определяет численное значение этой величины. В общем случае $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p \neq \frac{Q_{12}}{V_2 - V_1}$ при $V_2 - V_1 = 1$.

5°. Вот два примера применения законов взаимности:

По (14-17)

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t = \frac{\partial}{\partial V}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v\right]$$

(14-17) получено в предположении, что параметрами системы являются $m = \text{const}$; V и t.

Поэтому t и V независимы друг от друга и

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t = T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v\right]_t = T\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t\right]_v,$$

но по (14-48) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$,

а

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v\right]_v = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v$$

Окончательно

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_t = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v. \qquad (14\text{-}53)$$

Взяв вместо (14-17) равенство $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p$, легко получим:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t = T\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t\right]_p$$

Заменив частную производную $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t$ ее выражением (14-49), придем к формуле

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial t^2}\right)_p \tag{14-54}$$

(14-53) и (14-54) были получены другим путем в § 13-6.

14-7. ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

1°. Обозначим буквами s и v энтропию и объем граммоля идеального газа. Согласно (14-38)

$$s = R\ln v + \varphi(t). \tag{14-55}$$

Здесь $\varphi(t)$ — произвольная функция интегрирования.

Из (14-55) следует, что всякое изотермическое изменение объема идеального газа вызывает одинаковое по знаку изменение его энтропии.

О физическом смысле функции $\varphi(t)$ легко составить представление, если в равенство $dS = \frac{DQ}{T}$ подставить выражения для dS и DQ. Тогда

$$R\,d\ln v + d\varphi(t) = ds = c_v\frac{dt}{T} + \frac{p}{T}dV, \tag{14-56}$$

причем $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$. Таким образом,

$$d\varphi(t) = c_v\frac{dt}{T} \tag{14-57}$$

и интегрирование дает:

$$\varphi(t) = \int c_v\frac{dt}{T} + a,$$

где a — интеграционная константа.

Заметим, что согласно (14-57) $c_v = T\frac{d\varphi(t)}{dt}$.

2°. В той области температур, в которой c_v может считаться постоянной,

$$\int c_v\frac{dt}{T} = c_v\ln T, \tag{14-58}$$

поэтому

$$\varphi(t) = c_v \ln T + a \tag{14-59}$$

и

$$s = R \ln v + c_v \ln T + a. \tag{14-60}$$

Пусть при $v = 1$ и $T = 1$ энтропия идеального газа равна $s_{1,1}$; из (14-60) легко увидеть, что

$$a = s_{1,1}.$$

Выражение (14-60) энтропии идеального газа получается непосредственно интегрированием выражения (14-56), если считать c_v постоянной и помнить, что $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$.

3°. По (10-17) в идеальном газе $c_v = \frac{du}{dt}$. Сопоставив это равенство с (14-57), находим:

$$\frac{du}{dt} = T\,\frac{d\varphi(t)}{dt}, \text{ или } du = T d\varphi(t). \tag{14-61}$$

Это равенство, связывающее du и $d\varphi(t)$, в ряде случаев весьма полезно.

Так как при $n = 1$ $pv = RT$ и $\ln v = \ln R + \ln T - \ln p$, то (14-55) можно переписать так:

$$s = -R \ln p + R \ln R + R \ln T + \varphi(t)$$

или, положив

$$R \ln R + R \ln T + \varphi(t) = \psi(t), \tag{14-62}$$

получим:

$$s = -R \ln p + \psi(t). \tag{14-63}$$

Это выражение нами получено другим путем [см. (14-40)].

В идеальном газе $c_p = c_v + R$. Поэтому при $c_v = \text{const}$ имеем (14-59):

$$R \ln T + \varphi(t) = a + (R + c_v) \ln T = c_p \ln T + a$$

и, положив $a + R \ln R = b$, получим из (14-63) формулу

$$s = -R \ln p + c_p \ln T + b, \tag{14-64}$$

аналогичную (14-60). К (14-64) приводит интегрирование выражения $ds = \frac{DQ}{T} = c_p \frac{dt}{T} - \frac{v}{T} dp$.

4°. Во всех приведенных выражениях c_p, c_v, v, $\varphi(t)$, $\psi(t)$ и s относятся к граммолю идеального газа. Энтропия n граммолей, очевидно, равна:

$$S = ns. \tag{14-65}$$

Таким образом, умножив каждое из выражений (14-55), (14-60), (14-63) и (14-64) на n, получим выражение энтропии n граммолей идеального газа.

Как видим, выражение энтропии идеального газа содержит произвольную константу. Это происходит потому, что термодинамика дает только дифференциальные соотношения, и при их интегрировании такая константа неизбежно появляется. Это имеет место и по отношению к другим признакам, таким как внутренняя энергия U, свободная энергия F и т. п. Однако при пользовании интегральными соотношениями нас в основном интересуют изменения этих величин при переходе из одного состояния в другое В этом случае произвольные константы исключаются и неопределенность отпадает.

ЗАДАЧИ

14-1. В координатной системе $T - S$ изобразить обратимый цикл Карно *12341* в двух предположениях:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0,$$

имея в виду, что в координатной системе $p - V$ из изотерм *12* и *34* верхней является *12*.

14-2. Показать, что контур обратимого цикла должен обходиться в одном и том же направлении на диаграммах $p - V$ и $T - S$.

14-3. Пользуясь результатом задачи 14-2, показать, что в координатной системе $T - S$ изохора круче изобары.

Указание. Рассмотреть на диаграммах $p - V$ и $T - S$ обратимый цикл *1231*, где *12* — изохора, *23* — адиабата и *31* — изобара, имея в виду оба возможных случая:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0.$$

14-4. Пользуясь диаграммой $T - S$, показать справедливость теорем § 7-2 о том, что теплоты всех обратимых элементарных процессов, имеющих общие начало и конец, одинаковы, а теплоты всех обратимых элементарных процессов, имеющих общее начало и направленных к одной обратимой адиабате, имеют один и тот же знак.

14-5. Пусть при одинаковых объемах V_1 температура и давление идеальных газов A и B соответственно t_a; p_a; t_b, p_b. Оба газа изотермически расширяются до объема V_2.

Определить отношение $\dfrac{\Delta S_b}{\Delta S_a}$ приращений энтропий газов B и A.

14-6. В идеальном газе совершается обратимый цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар. Непосредственным вычислением приращений энтропии в каждом из процессов цикла показать, что $\oint dS = 0$.

14-7. Расширение в пустоту — необратимый процесс и поэтому к нему неприменима зависимость $dS = \dfrac{DQ}{T}$.

Помня, что энтропия — признак системы, определить приращение энтропии идеального газа при его расширении *12* в пустоту, рассмотрев последовательность *132* двух обратимых процессов: изохорного *13* и изобарного *32*.

14-8. Определить приращение энтропии идеального газа в любом (обратимом или необратимом) изотермическом процессе *12*, исходя из того, что из состояния *1* в состояние *2* можно прийти посредством обратимых адиабатного *13* и изохорного *32* процессов.

14-9. Определить приращение энтропии произвольной системы в обратимом элементарном изодинамическом процессе.

Полученный результат применить к определению приращения энтропии идеального газа в любом конечном изодинамическом процессе.

Указание. Энтропия — признак системы; поэтому вместо любого изодинамического процесса можно рассматривать обратимый изодинамический процесс.

14-10. Показать, что в обратимом политропическом процессе, происходящем в идеальном газе, теплоемкости C_p и C_v которого постоянны, приращение энтропии

$$S_2 - S_1 = \frac{C_p - \lambda C_v}{\lambda - 1} \ln \frac{T_1}{T_2},$$

где λ — показатель политропы; T_1 и T_2 — начальная и конечная температуры. К каким результатам приводит это выражение в случае обратимых изотермического ($\lambda = 1$) и адиабатного ($\lambda = C_p - C_v$) процессов?

14-11. U, H, S — внутренняя энергия, энтальпия и энтропия. Исходя из того, что dS — полный дифференциал, доказать: что удельные (или молярные) внутренняя энергия и энтальпия идеального газа являются функциями только температуры.

Указание. Воспользоваться выражениями.

$$dU = TdS - pdV; \quad dH = TdS + Vdp.$$

14-12. Какова зависимость между p, v, t в системе:

а) удельная (или молярная) внутренняя энергия которой зависит только от температуры;

б) удельная (или молярная) энтальпия которой зависит только от температуры.

14-13. Установить уравнение состояния системы, для которой одновременно справедливы оба пункта „а“ и „б“ задачи 14-12.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ТЕПЛОВЫХ (ТЕРМИЧЕСКИХ) МАШИН

15-1. ТЕПЛОВЫЕ МАШИНЫ: ДВИГАТЕЛИ И „НАСОСЫ“

1°. Необходимость в поднятии к. п. д. тепловых двигателей дала толчок зарождению и развитию термодинамики.

Со своей стороны термодинамика сразу указала правильные пути решения вопроса и открыла новую область применения тепловых машин.

В настоящей главе изложены основные и вместе с тем простейшие применения термодинамики в теории этих машин.

2°. Напомним, что соотношения

$$Q = \oint DQ \text{ и } W_e = \oint DW_e$$

выражают тепло, полученное системой извне в течение цикла, и работу внешних сил за тот же период.

Тепловой машиной называется система, описывающая такие циклы, в течение которых

$$Q \neq 0; \quad W_e \neq 0.$$

При этом, так как согласно первому началу $Q + W_e = 0$, то $Q > 0$, если $W_e < 0$, и наоборот.

Тепловые машины, в течение циклов которых

$$Q > 0 \text{ и } W_e < 0,$$

называются тепловыми двигателями.

Таким образом, если машина является тепловым двигателем, то внешние силы совершают отрицательную работу.

Если в течение цикла

$$Q < 0, \text{ а } W_e > 0,$$

то такие тепловые машины называются тепловыми насосами.

О подразделении тепловых насосов и их назначении будет сказано в § 15-8.

15-2. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛОВ ДВИГАТЕЛЕЙ И НАСОСОВ

1°. Выясним особенности циклов обоих типов тепловых машин.

Прежде всего очевидно, что система, совершающая адиабатные циклы, не может быть тепловой машиной, так как в таком цикле

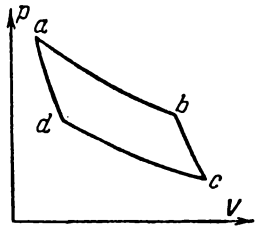
$$Q = 0 \text{ и } W_e = 0,$$

а это противоречит определению § 15-1, 2°.

Системы, в которых совершаются циклы с одним источником тепла, также не могут быть тепловыми двигателями. Действительно, согласно второму началу (12-5) при наличии одного только источника внешняя работа не может быть отрицательной.

Если цикл с одним источником необратим, то $Q < 0$ и $W_e > 0$; следовательно, система может быть тепловым насосом.

С этим тесно связано понятие „вечного двигателя второго рода". Допустим, что при наличии одного только источника цикл мог бы быть циклом двигателя. Тогда в качестве такого источника можно было бы принять океан или атмосферу, и ввиду весьма значительной массы воды в океане и воздуха в атмосфере двигатель функционировал бы весьма продолжительное время, отнимая у них тепло и понижая их температуру.



Фиг. 15-1.

Такому двигателю дали название „вечного двигателя второго рода" Согласно второму началу он неосуществим.

2°. Из сказанного вытекает, что только при наличии не менее двух теплоисточников система может быть тепловым двигателем,

Рассмотрим цикл Карно. Пусть этот цикл обратим. Тогда (фиг. 15-1) согласно § 13-3 тепло, сообщаемое системе за весь цикл, и внешняя работа выражаются формулами

$$\left.\begin{aligned} Q_{abcda} &= Q_{ab}\frac{T_a - T_c}{T_a};\\ W_{eabcda} &= Q_{ab}\frac{T_c - T_a}{T_a}. \end{aligned}\right\} \qquad (15\text{-}1)$$

Отсюда легко вывести, что если $T_a > T_c$, т. е. если ab является верхней изотермой, а cd — нижней и цикл $abcda$ совершается по часовой стрелке, то Q и Q_{ab} имеют один знак, а W_e — противоположный.

В цикле $dcbad$, совершающемся против часовой стрелки, верхней изотермой будет ba, нижней — dc. Ввиду обратимости $Q_{ba} = -Q_{ab}$; (15-1) теперь заменятся следующими равенствами:

$$Q_{dcbad} = Q_{ba}\frac{T_a - T_c}{T_a};\quad W_{edcbad} = Q_{ba}\frac{T_c - T_a}{T_a}. \qquad (15\text{-}2)$$

[15-А]. Обратимый цикл Карно $abcda$ является циклом теплового двигателя, если скрытая теплота на верхней изотерме положительна.

[15-Б]. Обратимый цикл Карно $dcbad$ будет циклом теплового насоса, если скрытая теплота на верхней изотерме отрицательна.

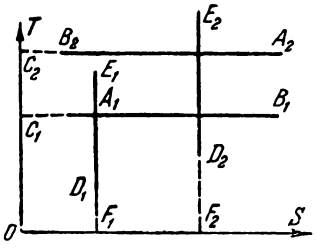
Здесь следует отметить, что циклы $abcda$ и $dcbad$ являются обратимыми; поэтому из [15-А] и [15-Б] вытекает, что при обращении цикла Карно цикл двигателя становится циклом насоса, и наоборот.

15-3. ИЗОТЕРМЫ И АДИАБАТЫ НА ДИАГРАММЕ $T-S$

1°. Исследование свойств термических машин удобнее производить на диаграмме $T-S$; поэтому здесь даны необходимые сведения об этих диаграммах.

В системе координат $T-S$ изотерма является прямой, параллельной оси энтропий. Обратимая адиабата является вместе с тем изэнтропой и поэтому изображается прямой, параллельной оси температур.

На фиг. 15-2 отрезки A_1B_1 и A_2B_2 представляют изотермы, абсолютные температуры которых соответственно: $T_1=OC_1$ и $T_2=OC_2$.



Фиг. 15-2.

На изотерме A_1B_1 энтропия возрастает от A_1 к B_1; на A_2B_2, наоборот, энтропия убывает от A_2 к B_2. Поэтому скрытая теплота обратимого изотермического процесса A_1B_1 должна быть положительной (см. § 14-4). Скрытая же теплота обратимого процесса A_2B_2 отрицательна.

Отрезки D_1E_1 и D_2E_2, параллельные оси температур, —изэнтропы и поэтому каждый из них может изображать обратимо-адиабатический процесс. Значения энтропии на изэнтропах D_1E_1 и D_2E_2 соответственно $S_1=OF_1$ и $S_2=OF_2$.

2°. В § 14-2,4° было отмечено, что значения энтропии в различных состояниях системы нам неизвестны. Поэтому мы не знаем также, в каких именно состояниях энтропия системы равна нулю. Вследствие этого мы не имеем возможности определить положение оси OT, так как она является геометрическим местом точек, в которых энтропия системы равна нулю.

Это затруднение обходят следующим образом: условно принимают энтропию системы равной нулю в некотором состоянии, определяемом произвольно выбранными значениями параметров. Например, можно принять равной нулю удельную энтропию чистой воды при $T=273{,}16°\,\mathrm{K}$ и $p=1$ *ат*.

При этом энтропию любого другого состояния легко установить.

Допустим, осуществлен изотермический обратимый процесс C_1A_1 и определена его скрытая теплота $Q_{C_1A_1}$. Тогда

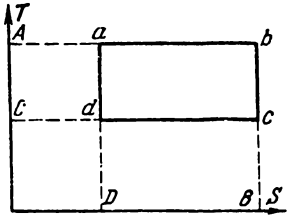
$$Q_{C_1A_1}=T_1(S_{A_1}-S_{C_1}),$$

где T_1 — абсолютная температура системы в течение изотермического процесса, но C_1 лежит на оси OT, следовательно, $S_{C_1}=0$ и поэтому

$$S_{A_1}=\frac{Q_{C_1A_1}}{T_1}.$$

Таким же образом можно установить энтропию системы в любом ее состоянии, когда положение оси задано, т. е. когда задано то состояние, в котором энтропия условно считается равной нулю.

Нужно иметь в виду, что произвольное установление нуля энтропии не вносит никаких затруднений, так как в громадном большинстве случаев интерес представляют не значения энтропии сами по себе, а их приращения при переходе из одного состояния в другое.



Фиг. 15-3.

В дальнейшем нам придется изображать на диаграмме $T—S$ как обратимые, так и необратимые процессы. Следует помнить, что действительности соответствуют только линии процессов, допускающих обращение (см. § 5-7); линии же необратимых, не допускающих обращения процессов, наносятся только условно и действительности не изображают.

3°. Как уже говорилось, обратимый цикл Карно (две изотермы и две изэнтропы) изображается на диаграмме $T—S$ в виде прямоугольного четырехугольника (фиг. 15-3) *abcda*, стороны которого параллельны осям координат:

ab — верхняя изотерма, абсолютная температура которой $T_a = OA$;

cd — нижняя изотерма, абсолютная температура которой $T_c = OC$;

bc — обратимая адиабата, на которой энтропия $S_b = S_c = OB$;

da — обратимая адиабата, на которой энтропия $S_d = S_a = OD$.

В необратимом адиабатном процессе энтропия всегда возрастает [см. (14-23)]. Поэтому на диаграмме $T—S$ необратимая адиабата условно представляется линией, направленной слева направо. Например (фиг. 15-4), если *AB* — необратимая адиабата, то процесс совершается от *A* к *B*: энтропия и температура возрастают одновременно; необратимый адиабатный процесс *BA* невозможен, так как он вызвал бы уменьшение энтропии.

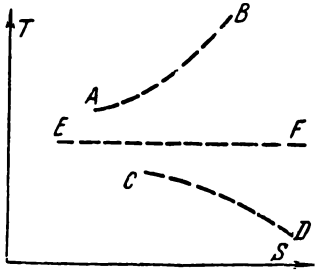
На необратимой адиабате *CD* энтропия возрастает, а температура падает.

Представим процесс расширения идеального газа в пустоту; это — необратимый изотермо-адиабатический процесс: ($T = \text{const}$; $dS > 0$). Линия этого процесса условно изображается отрезком *EF* прямой, параллельной оси *OS*, направленной в сторону возрастания энтропии.

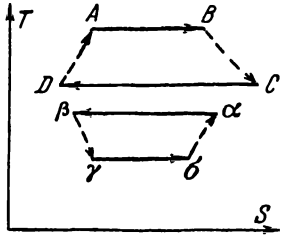
Таким образом, условное изображение необратимой адиабаты заметно отличается от изображения обратимой, между тем изображение необратимой изотермы на диаграмме $T-S$ неотличимо от изображения обратимой изотермы.

Из сказанного ясно, что в общем случае контур необратимого цикла Карно должен быть трапециевидным.

На фиг. 15-5 представлены два необратимых цикла Карно: $ABCDA$ — совершающийся в направлении вращения часовой



Фиг. 15-4.



Фиг. 15-5.

стрелки, и $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$ — совершающийся в направлении, противоположном вращению часовой стрелки.

В обоих случаях изотерма (CD, $\alpha\beta$), на которой энтропия уменьшается (и поэтому скрытая теплота отрицательна), длиннее притиволежащей.

Это удлинение изотермы с отрицательной скрытой теплотой вызывается необратимостью каждой из адиабат.

Материал, изложенный в настоящем параграфе, будет отчасти использован в следующей главе, отчасти же — при исследовании к. п. д. этих циклов.

15-4. „СРЕДНЯЯ“ И „ЭФФЕКТИВНАЯ“ ТЕМПЕРАТУРЫ

1°. Рассмотрение обратимых циклов Карно весьма просто, в особенности если пользоваться диаграммой $T-S$. Поэтому целесообразно сводить к ним все другие циклы.

В следующем параграфе показано, как заменяется произвольный цикл обратимым циклом Карно. При этом приходится пользоваться двумя понятиями: средней температуры и эффективной средней температуры (последняя для краткости просто названа эффективной температурой).

Пусть $1a2$ будет графиком функции $y=f(x)$, однозначной между значениями $x=x_1$ и $x=x_2$ (фиг. 15-6). Интеграл $\int_{x_1}^{x_2} y\,dx$ дает площ. $A1a2BA$, которую обозначим σ_{12}.

Выберем ординату y_m прямой $1'a2'$, параллельной Ox, так, чтобы имело место равенство

$$y_m AB = y_m(x_2 - x_1) = \sigma_{12},$$

или

$$y_m = \frac{\sigma_{12}}{x_2 - x_1} = \frac{\int_{x_1}^{x_2} y\,dx}{x_2 - x_1}. \qquad (15\text{-}3)$$

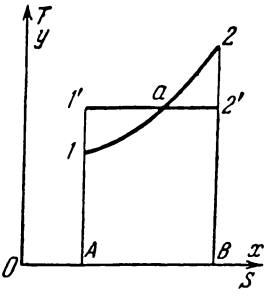
Ордината y_m, определяемая по (15-3), называется средней ординатой функции $f(x)$ между значениями x_1 и x_2 абсциссы.

2°. Заменив координатную систему $y—x$ системой $T—S$ (фиг. 15-6), назовем средней температурой T_m обратимого процесса ту, которая удовлетворяет равенству

$$T_m = \frac{\int_{1a2} TdS}{S_2 - S_1}, \qquad (15\text{-}4)$$

где

$$T_m = A1' = B2'.$$



Фиг. 15-6.

Очевидно, при замене процесса $1a2$ процессом $2a1$ получим ту же среднюю температуру, так как теперь начальным и конечным состояниями соответственно будут 2 и 1, и поэтому правая часть (15-4) запишется так:

$$\frac{\int_{2a1} TdS}{S_1 - S_2}.$$

Помня, что

$$\int_{2a1} TdS = -\int_{1a2} TdS,$$

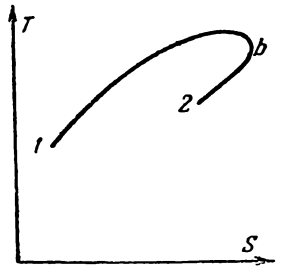
имеем:

$$T_m = \frac{\int_{1a2} TdS}{S_2 - S_1} = \frac{\int_{2a1} TdS}{S_1 - S_2}.$$

Таким образом, средняя температура не зависит от направления процесса; она вполне определяется линией процесса и крайними значениями энтропии.

В п. 1° было подчеркнуто, что функция $y = f(x)$ однозначна между абсциссами $x = x_1$ и $x = x_2$.

Для соблюдения этого условия будем всегда предполагать, что на рассматриваемой линии процесса *1a2* энтропия изменяется только в одном направлении (только возрастает или только убывает).



Фиг. 15-7.

На фиг. 15-7 изображен процесс *1b2*, в котором только что указанное условие не соблюдено: на участке *1b* энтропия возрастает, а на участке *b2* — уменьшается. Такие процессы не будут рассматриваться при определении средних температур. Таким образом, элементарное приращение dS на любом участке процесса *1a2* будет иметь тот же знак, что и полное приращение энтропии; например, в процессе *1a2* (фиг. 15-6) dS и $(S_2 - S_1)$ положительны.

Отсюда вытекает, что средняя температура T_m не может быть отрицательной. Действительно, в числителе дроби $\frac{\int TdS}{S_2 - S_1}$ $T > 0$ и, так как dS и $(S_2 - S_1)$ одного знака, дробь должна быть положительной.

3°. Введем еще одно понятие.

Когда процесс *1a2* обратим,

$$\int_{1a2} TdS = Q_{1a2}.$$

В этом случае средняя температура может быть выражена также через теплоту Q_{1a2}, полученную системой извне в течение процесса *1a2*:

$$T_m = \frac{Q_{1a2}}{S_2 - S_1}. \tag{15-5}$$

Условимся называть эффективной ту температуру, которая определяется по формуле (15-5), независимо от того, обратим процесс или нет.

Обозначим эффективную температуру через T_e, и чтобы отличать обратимые процессы от необратимых, теплоту последних будем отмечать чертой сверху $(\overline{Q}_{1a2})$.

Тогда, если процесс *1a2* обратим,

$$T_e = \frac{Q_{1a2}}{S_2 - S_1};$$

если процесс *1a2* необратим,

$$T_e = \frac{\overline{Q}_{1a2}}{S_2 - S_1}. \tag{15-6}$$

Эффективная температура обратимого процесса совпадает с его средней температурой, так как $Q_{1a2}=\int\limits_{1a2} TdS$.

Эффективная температура необратимого процесса никогда не равна среднеи.

Так, например, во всяком необратимом адиабатном процессе ($dS>0$; $S_2-S_1>0$; $\overline{Q}_{1a2}=0$) эффективная температура равна нулю. При изотермическом расширении идеального газа, имеющего температуру T, эффективная температура может принять любое значение, не превышающее T. Действительно, если осуществляется необратимое адиабатно-изотермическое расширение в пустоту, эффективная температура $T_e=0$; если изотермическое расширение обратимо, $T_e=T$; наконец, если необратимое изотермическое расширение неадиабатно, но изодинамично, то $0<\overline{Q}_{1a2}<Q_{1a2}$ и поэтому $0<T_e<T$.

15-5. ЦИКЛ КАРНО, ЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ДАННОМУ

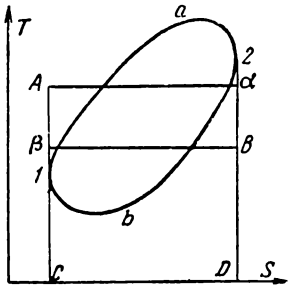
1°. Перейдем от отдельных процессов к циклам. Пусть (фиг. 15-8) *1a2b1* — произвольный цикл. Цифрами 1 и 2 обозначены состояния, в которых энтропия имеет наименьшее и наибольшее значения.

В процессе *1a2* энтропия возрастает; обозначим через T_e' эффективную температуру процесса *1a2*:

$$T_e'=CA=D\alpha.$$

В процессе *2b1* энтропия постоянно убывает; пусть эффективная температура этого процесса будет T_e'':

$$T_e''=C\beta=DB.$$



Фиг. 15-8.

Изотермы $A\alpha$, $B\beta$ и изэнтропы βA, αB вместе образуют цикл $A\alpha B\beta A$, который может рассматриваться как обратимый цикл Карно. Он называется эквивалентным данному произвольному циклу *1a2b1*.

Пусть $\overline{W}_e$ — внешняя работа, а $\overline{Q}$ — тепло, полученное извне в течение цикла *1a2b1*:

$$\overline{Q}=\overline{Q}_{1a2}+\overline{Q}_{2b1};\quad \overline{W}_e=-\overline{Q}.$$

Те же величины в течение обратимого цикла $A\alpha B\beta A$ будут:

$$Q=Q_{A\alpha}+Q_{B\beta};\quad W_e=-Q.$$

В силу обратимости

$$Q_{A\alpha}=T_e'(S_\alpha-S_A)=T_e'(S_2-S_1);$$
$$Q_{B\beta}=T''(S_\beta-S_B)=T_e''(S_1-S_2).$$

Но по (15-6)

$$T_e'(S_2-S_1)=\overline{Q}_{1a2};\quad T_e''(S_1-S_2)=\overline{Q}_{2b1}.$$

Отсюда получаем:

$$Q_{A\alpha}=\overline{Q}_{1a2};\quad Q_{B\beta}=\overline{Q}_{2b1};$$

поэтому

$$Q=\overline{Q};\quad W_e=\overline{W}_e.$$

Таким образом, в течение рассматриваемого цикла *1a2b1* и ему эквивалентного обратимого цикла Карно *AaBβA* одинаковы:

тепло, полученное системой на участке цикла, где энтропия возрастает;

тепло, отданное системой на участке, где энтропия убывает;

внешняя работа и тепло в течение всего цикла.

Этим оправдывается термин „эквивалентный", относящийся к обратимому циклу Карно.

2°. Преимуществами эквивалентных циклов Карно являются их обратимость и вытекающие отсюда простые зависимости между работой, теплотой и температурами верхней и нижней изотерм.

Благодаря простоте этих зависимостей нетрудно вывести несколько общих заключений.

Рассмотрим обратимый цикл Карно *abcda*, совершающийся по часовой стрелке (фиг. 15-3).

Скрытая теплота на верхней изотерме

$$Q_{ab}=\text{площ. } AabBA=T_a AB.$$

Скрытая теплота на нижней изотерме

$$Q_{cd}=T_c(S_d-S_c)<0;\quad |Q_{cd}|=\text{площ. } AdcBA;$$
$$Q_{ab}:|Q_{cd}|=T_a\ T_c>1;\quad Q_{ab}>|Q_{cd}|;\quad Q=Q_{ab}+Q_{cd}>0.$$

Если Q' и Q'' — положительное и отрицательное количества тепла, полученные системой в течение цикла, то

$$Q'=Q_{ab};\quad Q''=Q_{cd};\quad Q=Q'+Q''>0;\quad W_e<0.$$

Следовательно, если обратимый цикл Карно совершается так, что его контур на диаграмме T—S обходится в направлении

вращения часовой стрелки, то скрытая теплота на верхней изотерме положительна. Система, в которой совершаются такие циклы, является тепловым двигателем.

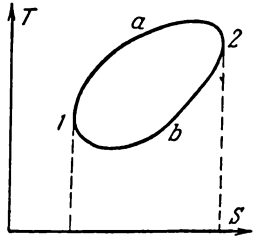
В обратимом цикле *dcbad* Карно (фиг. 15-3), совершающемся против часовой стрелки,

$$Q' = Q_{dc} = T_c(S_c - S_d) > 0; \quad Q'' = Q_{ba} = T_a(S_a - S_b) < 0;$$
$$|Q_{ba}| : Q_{dc} = T_a : T_c > 1; \quad Q = Q' + Q'' < 0 \quad W_e > 0.$$

Таким образом, если обратимый цикл Карно совершается так, что его контур на диаграмме T—S обходится в направлении, противоположном вращению часовой стрелки, то скрытая теплота на верхней изотерме отрицательна. Как мы уже знаем, система, в которой совершаются такие циклы, представляет собой тепловой насос.

15-6. ТЕРМИЧЕСКИЙ К. П. Д. ТЕПЛОВОГО ДВИГАТЕЛЯ

1°. Первые тепловые двигатели были значительно менее совершенными, чем теперь; тем не менее удобства, вносимые ими, были очевидны. Наиболее крупным их дефектом был несоразмерно большой расход топлива. Как влияют на расход топлива природа теплоносителя (т. е. системы, совершающей работу в двигателе), характер описываемого цикла, температуры теплоисточников? Все эти вопросы требовали разрешения.



Фиг. 15-9.

Ответ на них содержался в замечательном исследовании Сади Карно („Размышления о движущей силе огня", 1824 г.), положившем начало развитию термодинамики.

2°. При расчете экономичности двигателя существенную роль играет понятие теплового к. п. д. цикла двигателя, который в последующем ради краткости будем называть к. п. д. двигателя.

Схема рассуждений, приводящих к этому понятию, такова.

Пусть (фиг. 15-9) Q' — положительное тепло, получаемое системой в течение цикла *1a2b1*. Если состояния *1* и *2* выбраны так, что S_1 является минимальным значением энтропии, а S_2 — максимальным, то на пути *1a2* энтропия возрастает и теплота Q_{1a2} положительна, а на участке *2b1* она отрицательна. Следовательно, $Q' = Q_{1a2}$. Отрицательное количество тепла обозначим Q''; очевидно, $Q'' = Q_{2b1}$.

Как мы уже знаем, в цикле двигателя

$$Q = Q_{1a2} + Q_{2b1} = Q' + Q'' > 0; \qquad (15\text{-}7)$$

поэтому

$$Q' > |Q''|; \quad 0 < Q < Q'. \tag{15-8}$$

Чтобы сообщить системе количество тепла Q', нужно израсходовать количество топлива N, причем, очевидно, $N = kQ'$, где k — коэффициент пропорциональности. Тепло $|Q''|$, отдаваемое системой, первое время после появления двигателей вовсе не использовалось. Поэтому обстоятельства представлялись в следующем виде: в течение цикла двигателя затрачивается количество топлива N для сообщения системе Q' единиц тепла; при этом отрицательная внешняя работа равна W_e.

Очевидно, чем больше отношение $\frac{|W_e|}{N}$ тем двигатель экономичнее: но так как N пропорционально Q', то об экономичности, несомненно, можно судить и по отношению $\frac{|W_e|}{Q'}$

Отношение $\frac{|W_e|}{Q'}$ называется термическим (тепловым) к. п. д. двигателя; обозначив его η, имеем:

$$\eta = \frac{|W_e|}{Q'} = -\frac{W_e}{Q'}$$

или, так как $Q + W_e = 0$,

$$\eta = -\frac{W_e}{Q'} = \frac{Q}{Q'}. \tag{15-9}$$

После почленного разделения (15—8) и (15—7) на Q' соответственно получим:

$$0 < \frac{Q}{Q'} < 1; \tag{15-10}$$

$$\frac{Q}{Q'} = 1 + \frac{Q''}{Q'} = 1 - \frac{|Q''|}{Q'} \tag{15-11}$$

Сопоставив (15-10) и (15-11) с (15-9), находим:

$$0 < \eta < 1; \tag{15-12}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q''|}{Q'}. \tag{15-13}$$

Таким образом, термический к. п. д. двигателя всегда положителен и находится в пределах 0—1. Согласно (15-13) $\eta = 0$ при $|Q''| = Q'$, т. е. когда $Q = Q' + Q'' = 0$. При этом цикл уже не является циклом двигателя. Термический к. п. д. $\eta = 1$ при $Q'' = 0$; это означает, что в течение цикла система должна только получать тепло, но не отдавать его. Как мы уже видели (§ 14-4,6°), это было бы возможно только

при условии, что убывание энтропии, неизбежное при совершении цикла, происходит при температуре абсолютного нуля; такое убывание энтропии практически неосуществимо.

3°. Очень просто определяется термический к. п. д. обратимого двигателя, работающего по циклу Карно.

В самом деле, по (15-1)

$$\frac{Q}{Q_{ab}} = \frac{T_a - T_c}{T_a}. \tag{15-14}$$

Но (фиг. 15-3) Q_{ab} — скрытая теплота на верхней изотерме, абсолютная температура которой T_a.

Так как на этой изотерме энтропия возрастает, то $Q_{ab} > 0$.

На нижней изотерме, температура которой T_c, энтропия уменьшается и ее скрытая теплота отрицательна.

Таким образом, в формуле (15-14) Q_{ab} означает то же, что Q' в (15-11). Если абсолютные величины температуры верхней и нижней изотерм обозначить через T_1 и T_2 (вместо T_a и T_c), то (15-14) перепишется так:

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

и (15-11) даст:

$$\eta_{к.о} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{15-15}$$

Здесь индекс $к$, $о$ напоминает, что речь идет об обратимом цикле Карно.

Этот же результат непосредственно получается из рассмотрения обратимого цикла *abcda* Карно на диаграмме T—S (фиг. 15-3). Действительно,

$$Q' = Q_{ab} = T_a(S_b - S_a) = \text{площ. } EabFE;$$
$$Q'' = T_c(S_d - S_c) = T_c(S_a - S_b);$$
$$|Q''| = T_c(S_b - S_a) = \text{площ. } EdcFE.$$

По (15-13)

$$\eta_{к.о} = 1 - \frac{|Q''|}{Q'} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{так как } T_a = T_1;\ T_c = T_2),$$

т. е. формула (15-15).

Здесь обращает на себя внимание, что приращение энтропии $(S_b - S_a)$ выпадает и не содержится в выражении $\eta_{к.о}$. Эта разность $S_b - S_a$ имеет двоякий смысл. Прежде всего она показывает, насколько изменяется состояние в изотермическом

процессе: чем больше приращение $S_b - S_a$, т. е. чем сильнее S_b отличается от S_a, тем больше состояние a отличается от b.

Например, в системе жидкость — пар изотермический процесс состоит в изменении степени сухости и

$$S_b - S_a = (s'' - s')\,\Delta m'',$$

где s'' и s' — удельные энтропии насыщенных жидкости и пара при температуре $T_1 = T_a$;

$\Delta m''$ — приращение количества пара.

Приращение $S_b - S_a$ пропорционально $\Delta m''$; следовательно, чем больше приращение количества пара, т. е. чем сильнее состояние b отличается от состояния a, тем больше $(S_b - S_a)$.

Другой пример: пусть граммоль идеального газа расширяется от объема v_a до объема v_b; приращение энтропии

$$s_b - s_a = RT \ln \frac{v_b}{v_a}.$$

И здесь чем сильнее отличаются состояния a и b друг от друга, т. е. чем больше отношение $\frac{v_b}{v_a}$, тем больше приращение $s_b - s_a$.

Другой смысл разности $S_b - S_a$ состоит в том, что она может быть пропорциональной массе системы. В самом деле, при расширении n граммолей идеального газа

$$S_b - S_a = nRT \ln \frac{v_b}{v_a},$$

где v_b и v_a — объемы граммоля газа в состояниях b и a.

Таким образом, то обстоятельство, что в (15-15) разность $S_b - S_a$ вовсе не входит, указывает на совершенную независимость $\eta_{к.о}$ от массы системы и от того, насколько в изотермическом процессе изменяется состояние системы.

(15-15) можно формулировать так:

[15-В]. Термический к. п. д. двигателя, работающего по обратимому циклу Карно,

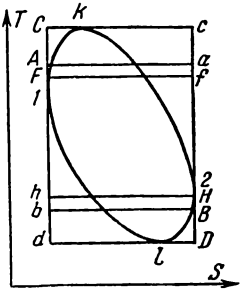
$$\eta_{к.о} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

зависит только от температур верхней и нижней изотерм (и вовсе не зависит ни от природы системы, ни от ее массы, ни от изменений состояния в результате изотермических процессов).

Чем меньше отношение абсолютных температур нижней и верхней изотерм, тем ближе $\eta_{к.о}$ к единице.

Следует обратить внимание на то, что в обратимом цикле Карно температуры верхней и нижней изотерм являются соответственно наивысшей и наименьшей температурами источников или системы в течение цикла.

4°. Теперь нам следует показать, что не существует двигателей, термический коэффициент которых был бы выше к. п. д. обратимого цикла Карно при тех же крайних температурах.



Фиг. 15-10.

Это предложение очень важно; ниже оно точно формулировано и подробно разобрано.

Пусть (фиг. 15-10) *1k2l1* — обратимый или необратимый цикл двигателя, причем в точке *k* температура наивысшая, а в точке *l* — наинизшая. S_1 и S_2 — наименьшее и наибольшее значения энтропии.

Обратимый цикл Карно *CcDdC*, в котором температура верхней изотермы равна наивысшей температуре T_k, а температура нижней изотермы—наинизшей температуре T_l, называется циклом Карно, сопряженным с данным.

Нужно отличать цикл Карно, сопряженный с данным, от цикла Карно, эквивалентного данному. Эквивалентными в нашем случае являются:

1) цикл *AaBbA* для обратимого цикла *1k2l1*, причем температуры изотерм *Aa* и *Bb* обозначены T_a и T_b;

2) цикл *FfHhF* для необратимого, но допускающего обращение цикла *1k2l1*; причем эффективные температуры для участков *1k2* и *2l1* суть T_f и T_h

Причем

$$T_f < T_a; \quad T_h > T_b.$$

Обозначив через $\eta_{сопр}$ термический к. п. д. цикла *CcDdC*, а через η и $\bar{\eta}$ — термические к. п. д. обратимого и необратимого цикла в *1k2l1*, имеем:

$$\eta_{сопр} = 1 - \frac{T_l}{T_k};$$

$$\eta = 1 - \frac{T_b}{T_a};$$

$$\bar{\eta} = 1 - \frac{T_h}{T_f}$$

А так как $T_k > T_a > T_f$ и $T_l < T_b < T_h$, то заключаем:

$$\bar{\eta} < \eta; \quad \bar{\eta} < \eta_{сопр}; \quad \eta < \eta_{сопр}, \tag{15-16}$$

т. е.

[15-Г]. Если температуры верхней и нижней изотерм обратимого цикла Карно соответственно равны наивысшей и наинизшей температурам источников в течение произвольного цикла двигателя, то термический к. п. д. последнего меньше термического к. п. д. цикла Карно.

В этой теореме цикл может быть как обратимым, так и необратимым, но допускающим обращения.

Следующая теорема позволяет установить верхний предел термического к. п. д. произвольного необратимого цикла двигателя, когда имеются только два источника тепла:

[15-Д]. Если произвольный необратимый цикл двигателя и обратимый цикл Карно осуществляются при наличии тех же двух источников тепла, то термический к. п. д. первого меньше термического к. п. д. второго.

Это вытекает из второго начала термодинамики.

Пусть системы, одна из которых совершает обратимый цикл Карно, а другая — произвольный необратимый цикл, получают теплоту от источника A, а отдают источнику B; температуры источников τ_A и τ_B; $\tau_A > \tau_B$.

Обозначим положительную теплоту, отрицательную теплоту, внешнюю работу и термический к. п. д. цикла Карно через $Q'_к$, $Q''_к$, $W_{ек}$, $\eta_к$, а те же величины необратимого цикла — через $\bar{Q}'$, $\bar{Q}''$, $\bar{W}_e$, $\bar{\eta}$.

Согласно (15-7) и (15-9)

$$Q''_к = Q'_к(\eta_к - 1); \quad \bar{Q}'' = \bar{Q}'(\bar{\eta} - 1). \tag{15-17}$$

Всегда можно подобрать систему, совершающую цикл Карно так, чтобы $Q''_к = \bar{Q}''$. Ввиду обратимости цикла Карно можно изменить направление цикла; тогда система станет тепловым насосом, работающим по циклу Карно.

Пусть циклы необратимого двигателя и теплового насоса начинаются и завершаются одновременно. Тогда за это время будет получено от источника A количество тепла $Q' = \bar{Q}' - Q'_к$, от источника B $Q'' = \bar{Q}'' - Q''_к = 0$, или по (15-17)

$$\bar{Q}'(\bar{\eta} - 1) - Q'_к(\eta_к - 1) = 0. \tag{15-18}$$

Таким образом, совокупность этих циклов может рассматриваться как необратимый цикл с одним источником; поэтому по [12-Г]

$$Q' < 0, \quad \text{т. е.} \quad \bar{Q}' - Q'_к < 0.$$

Обозначив разность $\bar{Q}' - Q'_к$ через α, имеем: $\alpha < 0$ и по (15-18)

$$\bar{Q}'\bar{\eta} - Q'_к \eta_к = \alpha,$$

или

$$Q'_к(\bar{\eta} - \eta_к) + \alpha\bar{\eta} = \alpha,$$

или

$$Q'_к(\bar{\eta} - \eta_к) = \alpha(1 - \bar{\eta}). \tag{15-19}$$

Но $\alpha < 0$, а в цикле любого двигателя $1 - \bar{\eta} > 0$.

Следовательно, правая часть (15-19) отрицательна; в левой же части (15-19) $Q'_к > 0$.

Таким образом, получаем: $\bar{\eta} - \eta_к < 0$, или

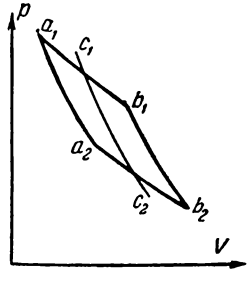
$$\bar{\eta} < \eta_к,$$

что и требовалось доказать.

15-7. ДВИГАТЕЛЬ, СОВЕРШАЮЩИЙ АДИАБАТНО-ПОЛИТРОПИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

1°. В настоящем параграфе постоянно предполагается, что системой является идеальный газ, и это должно подразумеваться без особого упоминания.

Рассмотрим обратимый цикл двигателя, состоящий из двух адиабат: b_1b_2 и a_2a_1 (фиг. 15-11) и двух политроп: b_2a_2 и a_1b_1 какого-нибудь одного семейства.



Фиг. 15-11.

За политропы могут быть приняты также две изобары, две изохоры, две изотермы и т. п.

Цикл, состоящий из двух адиабат и двух политроп одного семейства, назовем адиабатно-политропическим; к. п. д. двигателя, совершающего адиабатно-политропический цикл, обозначим η_{an} (an—адиабатно-политропический).

Будем предполагать политропы a_1b_1 и b_2a_2 направленными так, что система получает положительное тепло Q' в процессе a_1b_1 и отрицательное Q'' — в процессе b_2a_2. Согласно (15-13) термический к. п. д., рассматриваемого двигателя

$$\eta_{an} = 1 - \frac{|Q''|}{Q'}. \tag{15-20}$$

На основании изложенного в § 10-10, имеем:

$$|Q''| : Q' = T_{b_2} : T_{b_1} = T_{a_2} : T_{a_1}, \tag{15-21}$$

где T_{b_2} и T_{b_1} — наименьшая и наибольшая абсолютные температуры на адиабате b_1b_2;

T_{a_1} и T_{a_2} — крайние температуры адиабаты a_1a_2.

Пусть (фиг. 15-11) произвольная обратимая адиабата пересекает политропы a_1b_1 и a_2b_2 в точках c_1 и c_2, которым соответствуют абсолютные температуры T_{c_1} и T_{c_2}. Тогда по свойству политроп (10-72)

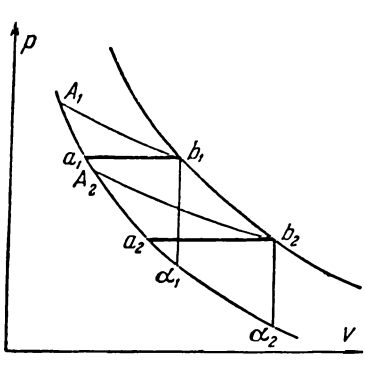
$$T_{b_2}\ T_{b_1} = T_{a_2}\ T_{a_1} = T_{c_2} : T_{c_1}. \tag{15-22}$$

(15-20) — (15-22) дают:

$$\eta_{an} = 1 - \frac{T_{b_2}}{T_{b_1}} = 1 - \frac{T_{a_2}}{T_{a_1}} = 1 - \frac{T_{c_2}}{T_{c_1}}. \tag{15-23}$$

Следовательно, выражение (15-23) для η_{an} справедливо всегда, лишь бы политропы a_1b_1 и b_2a_2 принадлежали одному семейству.

2°. Таким образом, можно утверждать, что термический к. п. д. обратимого двигателя, совершающего адиабатно-политропический цикл, вполне определяется крайними температурами одной из адиабат и совершенно не зависит от семейства политроп.



Фиг. 15-12.

Так, например (фиг. 15-12), в циклах $a_1b_1b_2a_2a_1$, $a_1b_1b_2a_2\alpha_1$ и $A_1b_1b_2A_2A_1$ политропами соответственно являются изобары, изохоры и изотермы; но все эти циклы имеют общую адиабату b_1b_2 и их термический к. п. д. должен быть один.

Заменяя одно семейство политроп другим, можем получить бесчисленное множество адиабатно-политропических циклов, имеющих общую адиабату b_1b_2 и, следовательно, одинаковые термические к. п. д.

(Согласно § 10-10 семейство политроп определяется показателем λ степени в уравнении $pV^{\lambda} = D$, причем политропы одного семейства отличаются друг от друга численным значением постоянной D. Изменяя постепенно показатель λ, можно получить бесчисленное множество семейств политроп.)

Одним из адиабатно-политропических циклов, имеющих адиабату b_1b_2, является цикл $A_1b_1b_2A_2A_1$, в котором A_1b_1 и b_2A_2 — изотермы; это — обратимый цикл Карно (термический к. п. д. которого мы условились обозначать через $\eta_{к.о}$).

Отмечая индексами b_1b_2 принадлежность адиабаты ко всем адиабатно-политропическим циклам и выделяя среди них цикл Карно $A_1b_1b_2A_2A_1$, можем (15-23) переписать так:

$$\eta_{anb_1b_2} = \eta_{к.о\ b_1b_2}\left(= 1 - \frac{T_{b_2}}{T_{b_1}}\right). \qquad (15\text{-}24)$$

Это означает:

[15-Е]. Термический к. п. д. всех обратимых адиабатно-политропных циклов с общей адиабатой (b_1b_2) и, в частности, цикла Карно, имеющего эту адиабату, один и тот же.

3°. Пусть η_{an} и η_{conp} — термические к. п. д. адиабатно-политропного цикла и сопряженного с ним обратимого цикла Карно.

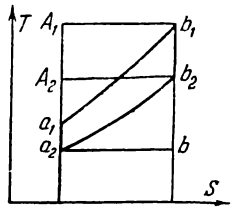
По (15-16)

$$\eta_{an} < \eta_{conp}. \qquad (15\text{-}25)$$

При недостаточной вдумчивости может показаться, что (15-24) или [15-Е] и (15-25) противоречат друг другу. В действительности никакого противоречия нет: и (15-24) и (15-25) справедливы одновременно.

На этом вопросе стоит остановиться.

Воспользуемся диаграммой $T — S$ (фиг. 15-13). По условию (см. п. 1°) тепло Q', получаемое системой в политропическом процессе a_1b_1, положительно; следовательно, линия a_1b_1 направлена слева направо. На a_1b_1 температура может как возрастать, так и падать; здесь выбран случай, когда температура на a_1b_1 возрастает.



Фиг. 15-13.

На политропе b_2a_2 тепло Q'', получаемое системой извне, отрицательно, а температура должна падать, если она на a_1b_1 возрастала, так как обе политропы принадлежат к одному семейству. Таким образом, a_1b_1 и b_2a_2 должны иметь вид, приблизительно изображенный на фиг. 15-13. Адиабаты b_1b_2 и a_2a_1 обратимы и поэтому являются изэнтропами.

В этом цикле система достигает наивысшей температуры в точке b_1, а наинизшей — в точке a_2. Поэтому изотермы цикла Карно, сопряженного с адиабатно-политропическим циклом $a_1b_1b_2a_2a_1$, должны проходить: верхняя — через точку b_1, нижняя — через a_2. Сопряженный цикл Карно будет $A_1b_1ba_2A_1$.

Его термический к. п. д.

$$\eta_{conp} = 1 - \frac{T_{a_2}}{T_{b_1}}, \qquad (15\text{-}26)$$

где T_{a_2} и T_{b_1} — абсолютные температуры изотерм ba_2 и A_1b_1.

Согласно (15-23) термический к. п. д. обратимого адиабатно-политропического цикла $a_1b_1b_2a_2a_1$

$$\eta_{an} = 1 - \frac{T_{b_2}}{T_{b_1}}$$

Так как абсолютная температура $T_{b_2} > T_{a_2}$, то

$$T_{b_2} : T_{b_1} > T_{a_2} : T_{b_1} \text{ и } \eta_{an} < \eta_{conp}$$

в полном согласии с (15-25).

Цикл Карно $A_1b_1b_2A_2A_1$, термический к. п. д. которого обозначен через $\eta_{к.\,о\,b_1b_2}$, не является сопряженным с циклом $a_1b_1b_2a_2a_1$.

Сопряженный цикл Карно $A_1b_1ba_2A_1$ и цикл $A_1b_1b_2A_2A_1$ имеют общую верхнюю изотерму A_1b_1; температура T_{b_2} изотермы b_2A_2 выше температуры T_{a_2} изотермы ba_2; поэтому $\eta_{к.о\,b_1b_2} < \eta_{conp}$.

4°. Частные случаи адиабатно-политропических циклов, когда политропами являются изохоры или изобары, т. е. когда цикл $a_1b_1b_2a_2a_1$ (фиг. 15-12) состоит из двух адиабат и двух изохор или из двух адиабат и двух изобар ($a_1b_1b_2a_2a_1$), широко применяются в технике.

Но в технике термический к. п. д. этих двигателей выражают не через абсолютные температуры крайних точек одной из адиабат, а через степень сжатия на адиабате.

Выразим термический к. п. д. двигателя через степень сжатия в общем случае произвольного адиабатно-политропического цикла.

Например, в цикле $a_1b_1b_2a_2a_1$ (фиг. 15-13 и 15-12) идеальный газ обратимым образом сжимается на адиабате a_2a_1.

Если k — показатель степени в уравнении обратимой адиабаты $pV^k = \text{const}$, то, обозначив объемы и абсолютные температуры в точках a_2 и a_1 через V_2 и T_{a_2}, V_1 и T_{a_1}, имеем в случае идеального газа:

$$T_{a_2} : T_{a_1} = V_1^{k-1} : V_2^{k-1} = 1 : \varepsilon^{k-1}$$

где $\varepsilon = V_1 \; V_2$ показывает, во сколько раз объем V_1 в начале адиабатного сжатия больше объема V_2 в конце, и называется степенью сжатия или, короче, сжатием.

По (15-23)

$$\eta_{an} = 1 - \frac{T_{a_2}}{T_{a_1}},$$

или

$$\eta_{an} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \qquad (15\text{-}27)$$

15-8. ХОЛОДИЛЬНЫЕ И НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ

1°. В тепловых машинах мы расчленяем полученное системой извне в течение цикла тепло Q на положительное Q' и отрицательное Q''. Внешняя работа в течение цикла W_e такому расчленению не подвергается и, рассматриваемая в целом, она может оказаться положительной или отрицательной.

Равенство $Q + W_e = 0$, выражающее первое начало в случае циклов, может быть записано так:

$$Q' + W_e = |Q''|, \qquad (15\text{-}28)$$

где $|Q''|$ — тепло, отданное системой теплоприемнику; Q' и W_e — тепло, полученное системой от теплоисточника, и внешняя работа. В случае теплового двигателя $W_e < 0$, и поэтому $Q' > |Q''|$: в течение цикла двигателя система получает тепла больше, чем отдает.

В тепловом насосе $W_e > 0$; $Q < 0$ и по (15-28) $|Q''| > Q'$: система отдает тепла больше, чем получает.

В частном случае можно представить тепловой насос, вовсе не получающий тепла, а только отдающий его. (Например, если трехпроцессный цикл состоит из обратимо-адиабатного расширения, после которого следуют необратимое адиабатное и изотермическое сжатие; в последнем процессе теплота отдается окружающей среде.)

Когда в цикле термического насоса тепло и получается и отдается, отдача тепла должна происходить при более высоких температурах, чем получение. Это непосредственно следует из того, что цикл теплового насоса или эквивалентный ему цикл Карно совершается на диаграмме T—S против часовой стрелки.

2°. Таким образом, тепловой насос отнимает некоторое количество тепла у тел с меньшей температурой и сообщает большее количество тепла телам, имеющим более высокую температуру.

Однако тепловыми насосами в каждом отдельном случае пользуются обычно для осуществления не двух этих целей, а только одной.

Тепловой насос, основной целью функционирования которого является отнятие тепла у тел, температура которых ниже температуры окружающей среды, называется холодильной машиной.

Конечно, в холодильной машине наряду с указанным отнятием тепла имеет место и отдача тепла окружающей среде, но последний процесс не является целью функционирования машины и осуществляется только для того, чтобы в ней совершались циклы.

Тепловой насос, назначение которого — сообщение тепла телу, имеющему более высокую температуру, чем окружающая среда, называется нагревательной машиной.

Так, пусть температура t_A тела A (например, какого-нибудь помещения) ниже температуры окружающих тел. При наличии термического общения тепло будет передаваться от окружающей среды телу A, его температура будет повышаться. Чтобы воспрепятствовать этому, нужно поступающее в A тепло удалять: для этой цели и служит холодильная машина; в течение каждого ее цикла будет отниматься у тела A некоторое количество тепла Q' при температуре t_A и сообщаться окружающей среде большее количество $|Q''|$ тепла при более высокой температуре.

Представим, что температура t_B тела B выше температуры окружающей среды. Чтобы поддержать t_B постоянной, нужно в теле B восполнять потерю тепла, происходящую вследствие передачи тепла окружающей среде.

Благодаря тепловому насосу мы можем отнимать тепло у окружающих тел с меньшей температурой и сообщать большие количества тепла телу B. В этом случае назначение насоса — отдача тепла телу B, имеющему более высокую температуру, поэтому насос функционирует как нагревательная машина.

Циклы тепловых насосов и двигателей описаны в гл. 17

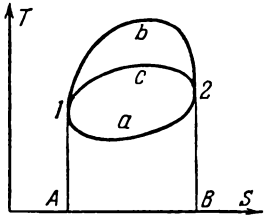
15-9. ТЕРМИЧЕСКИЕ К. П. Д. ХОЛОДИЛЬНОЙ И НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ МАШИН

1°. В течение цикла холодильной машины внешняя работа положительна, т. е. для того чтобы холодильная машина функционировала, необходимо затрачивать работу. Очевидно, чем большее количество тепла будет отнято у охлаждаемых тел на затрачиваемую внешнюю работу, тем холодильная машина будет экономичнее. Обозначим индексом x величины, относящиеся к холодильной машине, и пусть в течение цикла внешняя работа и положительная часть тепла (т. е. тепло, отнятое у охлаждаемых тел) будут W_{ex} и Q'_x.

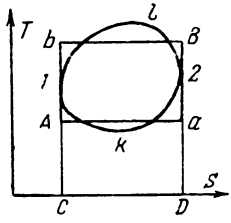
Термическим к. п. д. холодильной машины η_x называется отношение, показывающее, какое количество тепла отнимается машиной в течение цикла на единицу затраченной работы, т. е.

$$\eta_x = \frac{Q'_x}{W_{ex}}. \tag{15-29}$$

В холодильной машине $Q'_x > 0$ и $W_{ex} > 0$, поэтому $\eta_x > 0$. Из фиг. 15-14 видно, что η_x может быть и больше и меньше единицы.



Фиг. 15-14.



Фиг. 15-15.

Действительно, пусть в обратимой холодильной машине осуществляется цикл *1a2b1*; тогда

$$Q'_x = \int_{1a2} TdS = \text{площ. } A1a2BA, \quad W_{ex} = \text{площ.} 1a2b1,$$

причем на фиг. 15-14 площ. *1a2b1* $>$ площ. *A1a2BA*. Поэтому

$$\eta_x = \frac{\text{площ. } A1a2BA}{\text{площ. } 1a2b1} < 1.$$

Если вместо цикла *1a2b1* осуществляется цикл *1a2c1*, то $Q'_x =$ площ. *A1a2BA* (как и раньше), а $W_{ex} =$ площ. *1a2c1*. Но площ. *1a2c1* $<$ площ. *A1a2BA*, следовательно в случае цикла *1a2c1*

$$\eta_x = \frac{\text{площ. } A1a2BA}{\text{площ. } 1a2c1} > 1.$$

2°. Пусть цикл *1k2l1* холодильной машины обратим (фиг. 15-15). Заменим его эквивалентным циклом Карно *AaBbA*. Тогда средними температурами будут:

$$T_{1m} = CA \text{ и } T_{2m} = Cb.$$

Очевидно,

$$Q''_x = \text{площ. } CAaDC = T_{1m}(S_D - S_C);$$

$$W_{ex} = \text{площ. } AaBbA = (T_{2m} - T_{1m})\ (S_D - S_C).$$

Поэтому согласно (15-29)

$$\eta_x = \frac{T_{1m}}{T_{2m} - T_{1m}} \tag{15-30}$$

Если бы цикл *1k2l1* был необратимым, то температурами нижней и верхней изотерм эквивалентного цикла Карно были бы эффективные температуры T_{1e} и T_{2e} и

$$\eta_x = \frac{T_{1e}}{T_{2e} - T_{1e}}, \tag{15-31}$$

причем $T_{1e} < T_{1m}$ и $T_{2e} > T_{2m}$; следовательно, $\bar{\eta}_x < \eta_x$.

В обоих этих случаях чем ниже температура верхнего источника и выше температура нижнего, тем больше термический к. п. д.

Из (15-30) и (15-31) следует теорема, которая получится из [15-Г] после замены в ней слова „двигатель" „холодильной машиной"

Если цикл холодильной машины необратим, то, пользуясь понятием термического к. п. д. холодильной машины и вторым началом (в форме постулата Томсона или Клаузиуса), можно показать, что теорема [15-Д], выведенная для двигателя, применима также к холодильной машине.

3°. Обозначим индексом *н* величины, относящиеся к нагревательной машине. Пусть $Q'_н$, $Q''_н$ и $W_{ен}$ будут соответственно положительное тепло, отрицательное тепло, полученное системой извне, и внешняя работа в течение цикла нагревательной машины.

Эта машина может функционировать только при затрате положительной внешней работы $W_{ен}$ в течение каждого цикла. Ее назначение — отдавать телам с более высокой температурой тепло $|Q''_н|$ в течение каждого цикла. Поэтому большей экономичности должно соответствовать большее значение отношения $|Q''_н| : W_{ен}$.

Это отношение называется термическим к. п. д. нагревательной машины:

$$\eta_н = \frac{|Q''_н|}{W_{ен}} = -\frac{Q''_н}{W_{ен}} \tag{15-32}$$

($Q''_н < 0$, поэтому $|Q''_н| = -Q''_н$). Согласно (15-28)

$$\eta_н = 1 + \frac{Q'_н}{W_{ен}} \geqslant 1, \tag{15-33}$$

так как $Q'_н > 0$ и $W_{ен} > 0$.

Таким образом, термический к. п. д. всякой нагревательной машины больше единицы.

4°. Установим связи между термическими к. п. д. тепловых машин.

Предположим, что один и тот же тепловой насос (с произвольным циклом) функционирует то в качестве холодильной, то в качестве нагревательной машины. Тогда, очевидно,

$$W_{ex} = W_{en} \quad \text{и} \quad Q'_x = Q'_n;$$

поэтому (15-29) и (15-33) дают:

$$\eta_n = \eta_x + 1. \tag{15-34}$$

Допустим цикл тепловой машины обратим.

Тогда этот цикл может совершаться и в направлении движения часовой стрелки и в противоположном направлении. В первом случае имеем тепловой двигатель, во втором — по нашему усмотрению — холодильную или нагревательную машину.

Отметив индексом $д$ величины, относящиеся к тепловому двигателю, можем написать:

в случае, когда двигатель после своего обращения функционирует в качестве нагревательной машины,

$$Q''_n = -Q'_д; \quad W_{eд} = -W_{en}; \quad Q'_n = |Q''_д|. \tag{15-35}$$

Перепишем (15-11), введя индекс $д$, и воспользуемся (15-35):

$$\eta_д = -\frac{W_{eд}}{Q'_д} = -\frac{W_{en}}{Q''_n}$$

Сравнив с (15-32), находим:

$$\eta_д \eta_n = 1. \tag{15-36}$$

Следует иметь в виду, что соотношение (15-36) справедливо только в случае обратимости цикла тепловой машины, а (15-34) имеет место независимо от обратимости цикла.

Из (15-34) следует, что теоремы относительно термического к. п. д. нагревательной машины можно вывести из соответствующих теорем, касающихся к. п. д. холодильной машины.

Например, (15-30) и (15-34) дают в случае обратимой нагревательной машины:

$$\eta_n = \frac{T_{2m}}{T_{2m} - T_{1m}}.$$

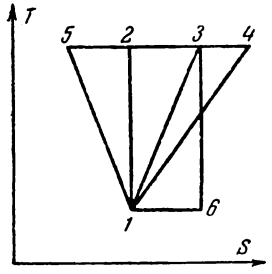
В конце § 15-9,2° была показана применимость теорем [15-В] и [15-Г] к холодильным машинам. (15-34) позволяет

утверждать, что эти теоремы применимы и к нагревательным машинам. Таким образом, указанные теоремы справедливы в случае любой тепловой машины.

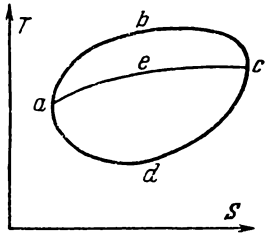
ЗАДАЧИ

15-1. η_a и η_d — к. п. д. обратимых двигателей, работающих по циклам Карно *abc1a* и *dcef d*. Температуры изотерм *ab*, *dc* и *ef* будут t_a, t_d, t_f, причем $t_a - t_d = t_d - t_f$. Определить, который из двух коэффициентов больше: η_a или η_d.

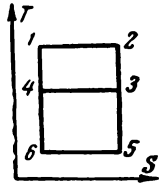
Указание. Изобразить циклы в координатной системе $T - S$; воспользоваться определением понятия к. п. д. двигателей или выражением к. п. д. цикла Карно.



Фиг. 15-16.



Фиг. 15-17.



Фиг. 15-18.

15-2. Пусть t' и Q' — температура верхней изотермы цикла Карно и скрытая теплота на этой изотерме; t'' и Q'' — те же величины на нижней изотерме.

В двух обратимых двигателях *a* и *b* Карно

$$t'_a > t'_b; \quad t''_a = t''_b; \quad Q'_a = Q'_b.$$

Изобразить циклы *a* и *b* в координатной системе $T - S$ и

1) определить графически разность внешних работ в течение этих циклов;

2) выразить разность к. п. д. η_a и η_b посредством температур T'_a; T'_b; $T''_a = T''_b$.

15-3. *1231*, *1241*, *1521*, *1531* и *1341* — циклы обратимых двигателей (фиг. 15-16).

Найти выражения к. п. д. η_{1231}, η_{1241}, ... всех этих двигателей; показать, что

а) $\eta_{1231} = \eta_{1241} = \eta_{1521} = \eta_{1541}$;

б) $\eta_{1231} < \eta_{1361} < \eta_{12361}$.

15-4. Имея в виду малую кривизну изохор и изобар на диаграмме $T - S$ для газа, найти приближенные выражения к. п. д. обратимых газовых двигателей, циклы которых *1231* и *1241*, причем *12* — изэнтропа, *23*, *24* — изотермы, а *31* и *41* — соответственно изохора и изобара. Показать, что точные выражения к. п. д. η_{1231} и η_{1241} весьма мало отличаются друг от друга.

Указание. Изобразить циклы *1231* и *1241* в координатной системе $T - S$; воспользоваться результатами задачи 15-3.

15-5. Пусть (фиг. 15-17) *abcda* — контур произвольного обратимого цикла двигателя на диаграмме $T - S$; a и c — крайние левая и правая точки контура; *aec* — линия произвольного обратимого процесса, в котором энтропия неизменно возрастает.

Обозначим через η_{bd}, η_{be}, η_{ed} к. п. д. циклов *abcda*, *abcea*, *aecda*.

Показать, что

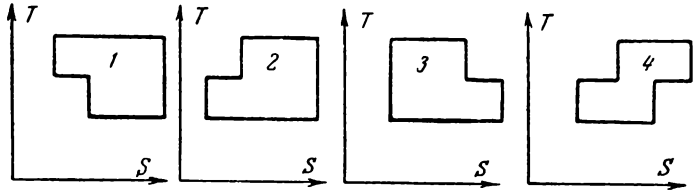
$$(1 - \eta_{bd}) = (1 - \eta_{be})(1 - \eta_{ed}).$$

Проверить этот результат на примере циклов *12361*, *1231* и *1361* (фиг. 15-16); *1241*, *1231*, и *1341* (фиг. 15-16) и *12561*, *12341* и *43564* (фиг. 15-18).

Указание. Целесообразно изобразить циклы в координатной системе $T - S$ и воспользоваться выражением к. п. д.

$$\eta = 1 - \frac{|Q''|}{Q'}.$$

15-6. Найти выражение к. п. д. обратимого двигателя, контур цикла которого *12341* на диаграмме $T - S$ является параллелограммом; *23* и *41* — изотермы. Представляя цикл *12341* в виде последовательности циклов *1231* и *1341*, проверить теорему, выведенную в задаче 15-5.



Фиг. 15-19.

15-7. На фиг. 15-19 изображены контуры четырех обратимых циклов двигателя, причем во всех контурах размеры уступа одни и те же.

Определить разности к. п. д.

$$\eta_2 - \eta_1;\ \eta_3 - \eta_1 \text{ и } \eta_4 - \eta_1.$$

15-8. 1 *кг* чистой воды совершает обратимый цикл, состоящий из четырех обратимых процессов:

12 — изобарное повышение температуры от $t_1 = 30°$ C до $t_2 = 80°$ C; $p = 1$ *am*;

23 — адиабатное понижение температуры от $t_2 = 80°$ C до $t_3 = 20°$ C;

34 — изотермическое сжатие;

41 — адиабатное возвращение к начальному состоянию *1*.

Считая теплоемкость c_p 1 *кг* воды равной 1 *ккал/град* при $p = 1$ *am*, определить скрытую теплоту изотермического сжатия *34* и к. п. д. двигателя, работающего по этому циклу.

Указание.

$$S_4 - S_3 = -(S_2 - S_1).$$

15-9. Один и тот же обратимый цикл *12341*, состоящий из изотерм *12*, *34*, температуры которых T_1 и T_3, и изохор *23*, *41*, совершают одноатомный и двухатомный идеальные газы.

У какого газа к. п. д. цикла больше?

15-10. В идеальном газе совершаются:

I — обратимый цикл Карно *12341*, в котором температуры изотерм *12* и *34* T_1 и T_3;

II — обратимый цикл *123'4'1*, в котором адиабаты *23* и *41* цикла I заменены изохорами *23'* и *4'1*.

Показать, что

а) внешняя работа в обоих циклах одинакова: $W_{eI} = W_{eII}$;

б) к. п. д. двигателя II меньше к. п. д. двигателя I: $\eta_{II} < \eta_I$;

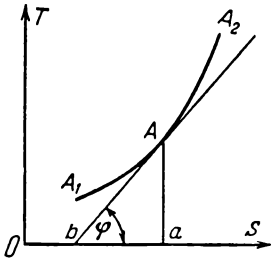
в) если разность температур изотерм бесконечно мала, т. е. $T_1 - T_3 = dt$, то $\eta_{II} = \eta_I$.

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

ДИАГРАММЫ $T-S$ и $H-S$

16-1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ НА ДИАГРАММЕ $T-S$

1°. В гл. 15 было показано, что на диаграмме $T-S$ обратимые адиабаты и изотермы изображаются соответственно вертикальными и горизонтальными прямыми; было также показано, как определяется по этой диаграмме теплота обратимых процессов и циклов. Прежде чем перейти к расположению линий других процессов, сделаем одно небольшое дополнение.



Фиг. 16-1.

2°. Покажем простой графический прием определения теплоемкости обратимого процесса, линия которого дана на диаграмме $T-S$.

Пусть A_1AA_2 (фиг. 16-1)—линия произвольного обратимого процесса. Проведем касательную в точке A к линии A_1AA_2; обозначим через φ угол, образуемый касательной с осью OS:

$$\frac{dt}{dS} = \operatorname{tg}\varphi.$$

С другой стороны,

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{aA}{ba},$$

где $aA = T$ — абсолютная температура в точке A. Очевидно,

$$ba = T\frac{dS}{dt}.$$

Но по (14-18)

$$T\frac{dS}{dt} = C,$$

где C — теплоемкость системы, совершающей процесс A_1AA_2, в точке A. Сопоставив последние два равенства, имеем:

$$C = ba. \qquad (16\text{-}1)$$

Как известно, отрезок ba называется подкасательной. Таким образом,

[16-А]. В любом состоянии A системы, совершающей обратимый процесс A_1AA_2, теплоемкость равна подкасательной ba этой линии на диаграмме $T—S$.

Если линия обратимого процесса поднимается слева направо, производные $\frac{dt}{dS}$ и $\frac{dS}{dt}$ положительны и, так как абсолютная температура не бывает отрицательной, то $C>0$. Если, наоборот, линия $A_1'A'A_2'$ обратимого процесса (фиг. 16-2) спускается слева направо, то $\frac{dt}{dS}$ и $\frac{dS}{dt}$ отрицательны, и поэтому теплоемкость C' будет отрицательной:

$$C'=b'a'<0. \tag{16-2}$$

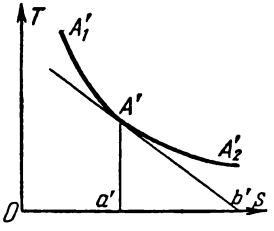
Сравним (16-1) и (16-2).

$$C>0 \text{ и } C'<0.$$

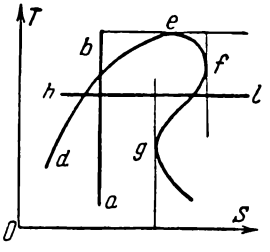
Поэтому должно быть

$$ba>0 \text{ и } b'a'<0.$$

Таким образом, чтобы, пользуясь подкасательной, определять теплоемкость процесса, нужно отрезкам ba, $b'a'$ приписывать знак. Установить правило знаков очень просто. Будем считать началом подкасательной точку пересечения



Фиг. 16-2.



Фиг. 16-3.

касательной с осью OS и положительной подкасательную, которая направлена слева направо (например, ba) (фиг. 16-1), т. е. когда начало расположено левее конца.

При таком условии подкасательная $b'a'$ фиг. (16-2) будет отрицательной.

Следовательно, правило (16-2) должно быть дополнено правилом знаков подкасательной.

Чем больше $\operatorname{tg}\varphi = \frac{dt}{dS}$, т. е. чем круче линия процесса, тем меньше $\frac{dS}{dt}$ и теплоемкость C. В точках, в которых касательная к линии процесса параллельна оси OT,

$$\frac{dt}{dS} = \infty; \quad \frac{dS}{dt} = 0 \text{ и } C = 0.$$

Например (фиг. 16-3), в любой точке изэнтропы ab и в точках f и g процесса $gfed$ $C = 0$. Наоборот, в точках, где касательная параллельна оси OS,

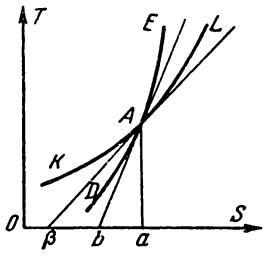
$$\frac{dt}{dS} = 0; \quad \frac{dS}{dt} = \infty \text{ и } C = \infty.$$

Например, $C = \infty$ во всех точках изотермы hl и в точке e линии $defg$.

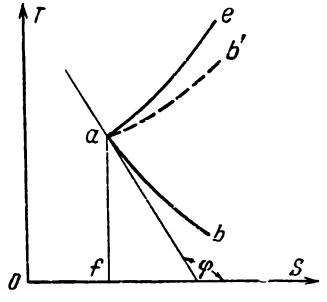
§ 16-2. ИЗОБАРЫ, ИЗОХОРЫ И ИЗЭНТАЛЬПЫ НА ДИАГРАММЕ $T-S$

1°. Мы можем легко получить представление о ходе и взаимном расположении изохор и изобар, исходя из того, что теплоемкости C_p, C_v положительны и $C_p > C_v$.

В § 16-1 было показано, что при положительной теплоемкости процесса его линия на диаграмме $T-S$ поднимается



Фиг. 16-4.



Фиг. 16-5.

слева направо; следовательно, и изохора DAE (фиг. 16-4) и изобара KAL будут подниматься слева направо.

Изохора должна быть круче изобары. Действительно, пусть βA и bA — касательные соответственно к изобаре и изохоре в их общей точке A, а βa ba — подкасательные к изобаре и изохоре в этой же точке.

Тогда, так как $C_p > C_v$, то по (16-2) $\beta a > ba$, т. е. изобара KAL положе изохоры DAE.

2°. В § 8-8 было показано, что в системах, где $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0$, изэнтальпа располагается между обратимой адиабатой и изо-

барой, проведенными в сторону увеличения объема (фиг. 8-20). В случаях, когда $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0$, увеличению объема соответствуют уменьшение температуры на обратимой адиабате (изэнтропе) и увеличение температуры на изобаре. Значит, обратимая адиабата af и изобара ae (фиг. 8-18) изобразятся в координатной системе $T—S$, как показано на фиг. 16-5, где обозначения фиг. 8-18 сохранены. Теперь изэнтропа и изобара образуют тупой угол; поэтому изэнтальпа, находясь в этом угле, могла бы образовать с осью OS как тупой, так и острый угол (см. ab и ab' на фиг. 16-5).

Таким образом, прием, примененный в § 8-8, непригоден для установления расположения изэнтальпы на диаграмме $T—S$. Чтобы определить тангенс угла φ, образуемого изэнтальпой ($H = \text{const}$) с осью OS, можно поступить следующим образом:

$$\operatorname{tg}\varphi = \left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_H.$$

Из равенства $dH = TdS + Vdp$ [см. (14-35)] имеем:

$$d_H S = -\frac{V}{T} d_H p;$$

отсюда

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{T}{V}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H, \qquad (16\text{-}3)$$

где $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ — температурный эффект изэнтальпического процесса, который положителен в области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа.

Из (16-3) следует, что $\operatorname{tg}\varphi$ и $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ имеют разные знаки.

Можем также воспользоваться (13-52), откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H \begin{cases} >0 \\ <0 \\ =0 \end{cases} \text{, если } \alpha_p T \begin{cases} >1 \\ <1 \\ =1 \end{cases},$$

где $\alpha_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ — коэффициент объемного расширения при $p = \text{const}$. Зависимость (16-3), а также зависимость между знаками

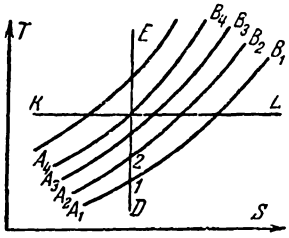
производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$ и произведения $\alpha_p T$ приводят к следующему общему заключению:

[16-Б]. В области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа

$$\operatorname{tg}\varphi=\left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_H<0,$$

т. е. в этих трех областях изэнтальпа на диаграмме $T-S$ спускается слева направо. Правее ветви пара в области температур и давлений, где газ близок к идеальному, изэнтальпа спускается весьма медленно и стремится к совпадению с изотермой.

Последнее заключение основано на том, что в идеальном газе $\alpha_p T=1$; $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H=0$ (см. § 10-3 и 13-7).



Фиг. 16-6.

3°. Теперь перейдем к семействам различных линий на диаграмме $T-S$.

При рассмотрении какого-либо семейства кривых $x=\text{const}$ существенный интерес представляет вопрос, в каком направлении изменяется признак x при переходе от кривой $x=x_1=\text{const}$ к соседней кривой $x=x_2=\text{const}$.

Начнем с семейства изобар ($p=\text{const}$) A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3 (фиг. 16-6).

Проведем изэнтропу DE; предположим, что изобары A_1B_1 и A_2B_2 бесконечно близки друг к другу и вследствие этого разность давлений p_2 и p_1 бесконечно мала. Тогда в точках *1* и *2*, в которых изобары пересекаются с изэнтропой, будем иметь:

$$p_2-p_1=d_s p;\quad t_2-t_1=d_s t>0 \tag{16-4}$$

(индекс s означает „на изэнтропе“).

Как мы знаем, во всех устойчивых состояниях частные производные

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v;\ \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s \tag{16-5}$$

имеют один знак (т. е. все три производные положительны или все отрицательны); знак же производной $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_s$ противоположен знаку производных (16-5).

При этом в системе жидкость — пар и прилегающих к ней областях производные (16-5), как правило, положительны

(только при аномальном термическом расширении они отрицательны).

Но

$$\frac{d_s p}{d_s t} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$$

Следовательно, как правило, для жидкости, системы жидкость—пар и газа $\frac{d_s p}{d_s t} > 0$ и, так как $d_s t > 0$, то и $d_s p > 0$.

Таким образом, при переходе по изэнтропе от изобары A_1B_1 к лежащей выше изобаре A_2B_2 давление возрастает.

То же будет иметь место при переходе от любой изобары к лежащей выше соседней изобаре.

Можем высказать следующий общий результат:

[16-В]. Во всех состояниях, в которых производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ положительна, чем выше и левее расположена на диаграмме изобара, тем больше на ней значение постоянного давления.

В состояниях, в которых $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0$, давление уменьшается при переходе от одной изобары к соседней, расположенной выше.

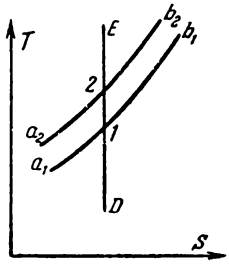
5°. Рассмотрим теперь семейства изохор и изэнтальп.

Вопрос о том, как изменяются объем при переходе от одной изохоры к соседней и энтальпия при переходе от одной изэнтальпы к другой, легко разрешается на основании положения [16-В].

В самом деле, пусть (фиг. 16-7) a_1b_1 и a_2b_2 — две соседние изохоры; $D12E$ — изэнтропа:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \frac{d_s V}{d_s p} < 0$$

во всех состояниях устойчивого равновесия.



Фиг. 16-7.

Следовательно, если $d_s p > 0$, то $d_s V < 0$, и наоборот.

Отсюда аналогично с [16-В] получаем:

[16-Г]. В случаях, когда $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v > 0$, чем выше располагается изохора на диаграмме T—S, тем меньше на ней значение постоянного объема. Если же $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v < 0$, то на

лежащей выше изохоре объем больше, чем на лежащей ниже.

Положив $dS=0$, получим из уравнения $dH=TdS+Vdp$:

$$d_sH=Vd_sp.$$

Но $V>0$ всегда; поэтому из этого равенства заключаем, что на изэнтропе DE энтальпия и давление изменяются в одном направлении. Это обстоятельство в сочетании с [16-В] приводит к следующему результату:

[16-Д]. В системе жидкость — пар и во всех состояниях, в которых $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v>0$, чем выше расположена на диаграмме $T-S$ изэнтальпа, тем больше на ней постоянное значение энтальпии.

В случаях, когда $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v<0$, значение энтальпии уменьшается при переходе от лежащих ниже изэнтальп к лежащим выше.

Результаты [16-В] — [16-Д] получены из совместного рассмотрения каждого семейства (изобар, изохор, изэнтальп с изэнтропой. Мы пришли бы к этим же результатам, заменив изэнтропу изотермой или другой целесообразно подобранной линией.

16-3. ДИАГРАММА $T-S$ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ — ПАР

1. В § 15-3 объяснено, как, приняв равной нулю энтропию системы в некотором состоянии, можно определить ее значение в любых других состояниях.

В таблицах для системы жидкость — пар приводятся для каждой температуры значения энтропии насыщенных жидкости и пара. Воспользовавшись таблицами, можно для каждого значения температуры отложить соответствующие значения удельных энтропий насыщенной жидкости и насыщенного пара и, таким образом, получить ветви жидкости и пара на диаграмме $T-S$.

На фиг. 16-8 и 16-9 $A'KA''$ — линия насыщения, причем K — критическая точка, $A'K$ — ветвь жидкости, а $A''K$ — ветвь пара.

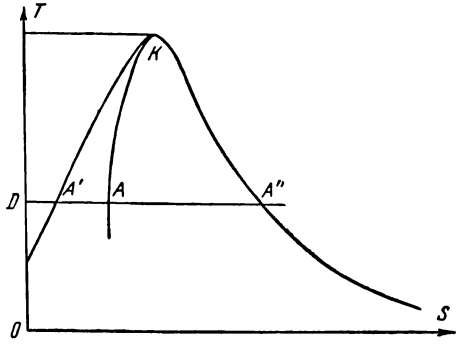
Нужно заметить, что когда ветвь жидкости дана, ветвь пара можно построить следующим способом. По (14-26) удельная скрытая теплота парообразования $L=T(s''-s')$, где s'' и s' —

удельные энтропии насыщенных пара и жидкости при температуре T парообразования. Отсюда $s''=s'+\frac{L}{T}$

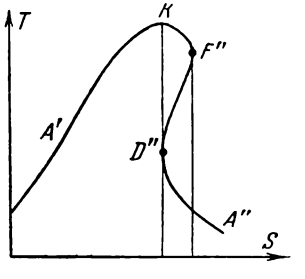
Пусть, например, в точке A_1' ветви жидкости температура $T=0D$ и $s'=DA'$. Отложим на изотерме DE от точки A_1' отрезок $A'A''=\frac{L}{T}$; тогда

$$DA''=s'+\frac{L}{T}=s''.$$

Следует иметь в виду, что в критической точке (K) $L=0$, и поэтому $s''=s'$. Таким образом, точка K является общей для обеих ветвей линии насыщения. Легко убедиться, что в точке K обе ветви имеют общую касательную, параллельную оси $0s$.



Фиг. 16-8.



Фиг. 16-9.

В самом деле, на диаграмме $p-v$ в критической точке критическая изотерма и обе ветви линии насыщения имеют общую касательную; отсюда согласно § 8-5 и 8-7 вытекает, что в этой точке $c_k'=\infty$ и $c_k''=-\infty$, где c' и c'' — удельные теплоемкости насыщенных жидкости и пара.

$$c'=T\frac{ds'}{dt}\quad\text{и}\quad c''=T\frac{ds''}{dt},\tag{16-6}$$

поэтому в критической точке

$$\frac{dt}{ds'}=\frac{T}{c'}=0\quad\text{и}\quad\frac{dt}{s''}=\frac{T}{c''}=0,$$

т. е. в точке K

$$\frac{dt}{ds'}=\frac{dt}{ds''}=0.$$

Следовательно, в критической точке ветви жидкости и пара имеют общую касательную, параллельную оси $0s$.

2°. Удельная теплоемкость c' (на ветви жидкости) всегда положительна (и возрастает при повышении температуры). Поэтому из (16-6) следует:

$$\frac{dt}{ds'}=\frac{T}{c'}>0,$$

т. е. на диаграмме $T-s$ ветвь жидкости поднимается слева направо, как это изображено на фиг. 16-8 и 16-9.

Вид же ветви пара на этих фигурах неодинаков.

Если теплоемкость c'' отрицательна во всех точках ветви пара, то последняя должна спускаться слева направо (фиг. 16-8). Действительно, при $c''<0$

$$\frac{dt}{ds''}=\frac{T}{c''}<0,$$

т. е. при повышении температуры ($dt>0$) удельная энтропия насыщенного пара уменьшается ($ds''<0$).

Рассмотрим теперь другой случай (фиг. 16-9), когда на среднем участке ветви пара теплоемкость c'' положительна; т. е. $c''<0$ на крайних участках $F''K$ и $D''A''$ и $c''>0$ на участке $F''D''$. Тогда на этом участке

$$\frac{dt}{ds''}=\frac{T}{c''}>0,$$

т. е. dt и ds'' должны иметь одинаковые знаки и участок $D''F''$ должен подниматься слева направо.

В точках F'' и D'' касательная перпендикулярна к OS; в этих точках

$$\frac{dt}{ds''}=\infty \text{ и } c''=0.$$

Следствия, к которым приводит наличие на ветви пара среднего участка с положительной теплоемкостью c'', рассмотрены в § 8-7 — 8-9; поэтому на них здесь не останавливаемся.

3°. На диаграмме $T-S$ степень сухости x'' определяется подобно тому, как на диаграммах $p-V$ и $v-T$.

В самом деле, если S — энтропия системы жидкость — пар, то

$$S=m's'+m''s'',$$

где удельные энтропии s' и s'' — функции одной только температуры. Поэтому аналогично (2-17) и (2-18) получим:

$$s=s'+x''(s''-s') \tag{16-7}$$

и

$$x''=\frac{s-s'}{s''-s'}, \tag{16-7'}$$

где $s=\frac{S}{m}$ — энтропия единицы массы, состав которой одинаков с составом всей системы жидкость — пар.

Пусть (фиг. 16-8) дана точка A:

$$s=DA;\ s'=DA';\ s''=DA'';$$

поэтому

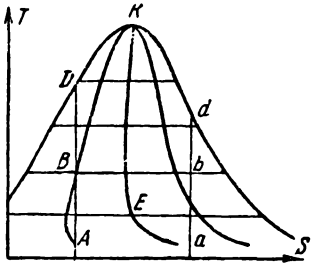
$$s-s'=A'A;\ s''-s'=A'A''$$

и

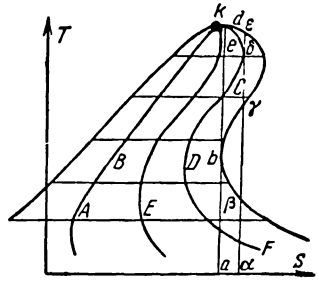
$$x''=\frac{A'A}{A'A''} \tag{16-8}$$

(16-7) — это то же „правило рычага", которое мы получили для определения степени сухости на диаграмме $p-v$.

Отсюда ясно, что линии постоянного состава на диаграмме $T-s$ строятся так же, как и на диаграмме $p-v$. На фиг. 16-10 и 16-11 изображены линии постоянного состава на диаграммах $T-s$, соответствующих фиг. 16-8 и 16-9.



Фиг. 16-10.



Фиг. 16-11.

Линии постоянного состава на диаграмме $T-s$ во многом сходны с линиями постоянного состава на диаграмме $p-v$.

Прежде всего из (16-8) следует, что все линии постоянного состава исходят из критической точки K и, за исключением одной (KE), все имеют в точке K касательную, параллельную Os.

В случае, изображенном на фиг. 16-10, на линиях постоянного состава, расположенных между ветвью жидкости и KE, при понижении температуры, начиная с критической, энтропия сначала уменьшается, а затем увеличивается и стремится к бесконечности (только на ветви жидкости энтропия неизменно уменьшается при понижении температуры); на всех линиях постоянного состава, лежащих правее KE, энтропия неизменно возрастает при понижении температуры.

На фиг. 16-11 на каждой линии постоянного состава имеется участок, поднимающийся слева направо (например, KA, DC), и участок спускающийся слева направо (или два таких участка).

Нужно отметить, что от формы линий постоянного состава зависят знаки теплоемкости $C_{m''}$ и приращения количества пара при изэнтропическом изменении температуры.

В самом деле, согласно § 16-1 на участках, спускающихся слева направо, теплоемкость $C_{m''}$ процесса постоянного состава отрицательна; на участках, поднимающихся слева направо, она положительна.

С другой стороны, легко убедиться, что в части области насыщения, в которой линии постоянного состава спускаются слева направо, изэнтропическое (в частности, обратимо-адиабатическое) повышение температуры сопровождается увеличением количества насыщенного пара; в части же области насыщения, где линии постоянного состава поднимаются слева направо, при изэнтропическом повышении температуры количество пара уменьшается.

Из только что сказанного явствует наличие связи между знаками теплоемкости $C_{m''}$ и приращения количества пара при обратимо-адиабатическом изменении температуры. Существование этой связи может быть доказано на основании того, что (§ 8-3)

$$DQ=C_{m''}dt+Ldm''.$$

В обратимо-адиабатическом процессе

$$DQ=0;\quad dt=d_st;\quad dm''=d_sm'',$$

поэтому

$$\frac{d_sm''}{d_st}=-\frac{C_{m''}}{L}. \tag{16-9}$$

(16-9) подтверждает то, что следует из сказанного немного выше:

Если $d_st>0$, то $d_sm''>0$ при $C_{m''}<0$, и наоборот.

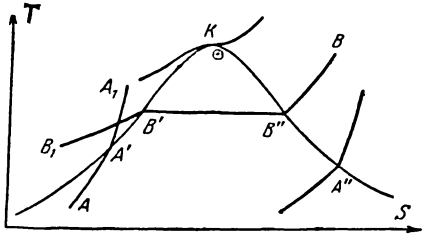
Рассмотрим (фиг. 16-10 и 16-11) обратимые адиабаты ABD, расположенные левее критической точки K, и обратимые адиабаты abd, расположенные правее K. На обеих фигурах при постепенном повышении температуры от нуля по изэнтропе ABD количество пара, ничтожно малое в A, возрастает до B и затем, уменьшаясь, доходит до нуля в точке D. На обратимой адиабате abd фиг. (16-10) при повышении температуры от нуля количество пара неизменно возрастает; в точке d имеем сухой насыщенный пар.

На фиг. 16-11 обратимая адиабата $abed$ целиком расположена в области насыщения; от a до b количество пара возрастает, от b до e — уменьшается, от e до d — снова возрастает; $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ представляет обратимую адиабату, часть $\beta\gamma$ которой расположена в области газа.

От α до β количество пара возрастает, в β имеем сухой насыщенный пар; от β до γ система находится в состоянии газа (перегретого пара); от γ до δ насыщенный пар частично переходит в жидкость, а от δ до ε количество пара снова возрастает; в ε (как и в β) имеем сухой насыщенный, а при более высокой температуре — перегретый пар.

Эти особенности обратимых адиабат подробно были изложены в § 8-7 при исследовании диаграммы $p-v$.

4°. В системе жидкость — пар давление — функция температуры. Поэтому в этой системе изобара совпадает с изотермой и образует изобару-изотерму.



Фиг. 16-12.

В областях жидкости и газа, прилегающих к системе жидкость — пар, изобара, как сказано в § 16-2,2°, поднимается слева направо. Поэтому изобара, простирающаяся из области жидкости (через область системы жидкость — пар) в область газа, состоит из трех участков: крайние B_1B' и $B''B$ — кривые, а средний участок $B'B''$ — отрезок прямой, параллельной оси Os (фиг. 16-12).

При повышении давления и температуры длина среднего участка постепенно уменьшается и обращается в нуль в критической точке. Отсюда следует, что изобара, проходящая через критическую точку K, касается в K линии насыщения. При давлениях выше критического изобара уже не имеет общих точек с линией насыщения и представляет собой плавную кривую.

Изохора, конечно, не становится прямолинейной в области жидкость — пар. Однако, пересекая линию насыщения, изохора преломляется.

Наличие преломления вытекает из того, что если обозначать через $c_{v'}$, теплоемкость изохорного элементарного процесса $A'A_1$, переводящего насыщенную жидкость в ненасыщенную, а через γ' теплоемкость элементарного изохорного процесса $A'A$, переводящего ненасыщенную жидкость в состояние жидкость — пар, то, как известно (см. § 8-5), $\gamma' > c_{v'}$, т. е. в точке A'

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_{v,\,c} > T\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_{v,\,ж},$$

где $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_{v,\,c}$ — значение производной в A' при приближении к A' из области смеси жидкость — пар, а $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_{v,\,ж}$ — значение про-

изводной в A' при приближении к A' из области ненасыщенной жидкости. Отсюда имеем:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_{v,\,c} < \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_{v,\,ж},$$

т. е. в точке A' изохора внезапно изменяет направление, становясь более пологой.

Таким же образом при переходе из области системы жидкость — пар в область газа изохора (в точке A'' на фиг. 16-12) становится более крутой, так как в точке A'' $\gamma'' > c_{v''}$.

16-4. О ПРОИЗВОДНОЙ $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$

Рассматривая изобары на диаграмме $T-S$, можно вывести заключение о поведении производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$, аналогично тому как это было сделано относительно производной $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$

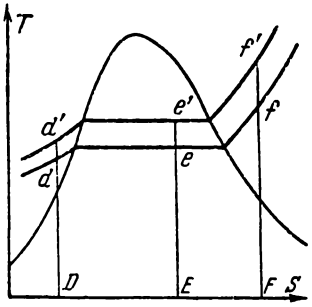
Однако при исследовании $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ мы исходим из вида изотерм и линии насыщения на диаграмме $p-V$ Между тем изотермы, изобары и линии насыщения имеют различный вид для различных веществ, о чем упомянуто в § 2-4,4°.

Очевидно, что желательно формулировку положения о производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$ сделать независимой от вида указанных кривых. Этого можно достичь, связав изменения производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$ с удельными теплоемкостями c' и c'' на ветвях жидкости и пара.

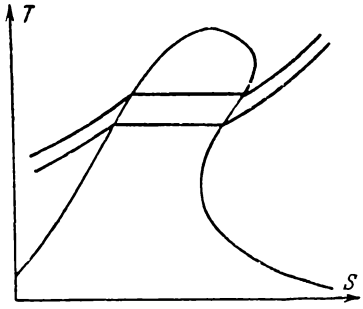
Ограничиваясь только изменениями производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$ при переходе из области ненасыщенной жидкости в область жидкость — пар и из последней в область газа, мы можем утверждать, что

> [16-Е]. На тех участках линии насыщения, где удельная теплоемкость (c' или c'') положительна, при переходе из однородной области (ненасыщенная жидкость, газ) в область жидкость — пар производная $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$ увеличивается скачком.
>
> Вместо возрастания имеет место уменьшение этой производной скачком на тех участках линии насыщения, где теплоемкость (c'' или c') отрицательна.

Чтобы убедиться в правильности [16-Е], можно рассмотреть две соседние изобары и линию насыщения. Во всех случаях ветвь жидкости поднимается слева направо, ветвь пара либо спускается слева направо (фиг. 16-13), либо поднимается слева направо (фиг. 16-14, средний участок). При этом нужно по-



Фиг. 16-13.



Фиг. 16-14.

мнить, что $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s = \lim_{\Delta_s p \to 0}\left(\frac{\Delta_s t}{\Delta_s p}\right)$, где $\Delta_s t$ и $\Delta_s p$ — приращения температуры и давления при изэнтропическом переходе от нижней изобары к соседней, расположенной выше. Так, если на нижней изобаре давление равно p, на верхней p', а Ddd', Eee' и Fff' — изэнтропы, то на последних значения $\Delta_s t$ неодинаковы и соответственно равны dd', ee' и ff'; значения же $\Delta_s p = p' - p$ одинаковы для всех изэнтроп.

16-5. ЛИНИИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ДИАГРАММЕ H—S ЭНТАЛЬПИЯ — ЭНТРОПИЯ

1°. Наряду с диаграммами p — V и T — S в технике пользуются диаграммой H — S, на которой энтальпия (теплосодержание) откладывается по оси ординат, а энтропия — по оси абсцисс (фиг. 16-15).

Эта диаграмма получила самое широкое распространение и вошла в обиход техники, так как

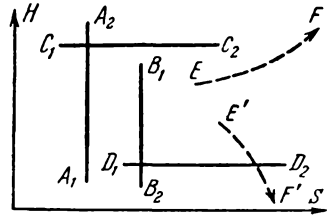
а) на ней изображаются прямыми линиями процессы, часто встречающиеся в технике (изэнтальпа, изэнтропа, изотерма в системе жидкость — пар);

б) на ней легко измерить приращения теплосодержания, необходимые в ряде технических расчетов.

Каждому состоянию соответствует вполне определенное значение теплосодержания. Но $H = U + pV$; значения же U в отдельных состояниях нам неизвестны, следовательно значения H в каком-либо состоянии также неизвестны.

То же относится и к энтропии; об этом было сказано в § 15-1.

Поэтому для построения диаграммы $H-S$ нужно условно принять равными нулю энтальпию и энтропию системы в некотором состоянии. В технике такие диаграммы обычно строят, относя энтропию и энтальпию к единице веса вещества.



Фиг. 16-15.

2°. На диаграмме $H-S$ (фиг. 16-15) обратимый адиабатический процесс (являющийся вместе с тем изэнтропическим) изображается отрезком прямой, параллельной оси OH; на фигуре A_1A_2 и B_1B_2 — изэнтропы.

На всякой необратимой адиабате энтропия возрастает; поэтому любая необратимая адиабата условно изображается кривой, отклоняющейся вправо; например, если EF и $E'F'$ изображают необратимые адиабаты, то, очевидно, на EF в течение процесса энтальпия возрастает (т. е. процесс происходит в направлении от E к F), а на $E'F'$ процесс совершается от E' к F'; это — направления, при которых энтропия возрастает

Наконец, на диаграмме энтальпия — энтропия изэнтальпы (C_1C_2 и D_1D_2) — отрезки прямых, параллельных оси OS.

Воспользуемся выражением (14-35).

$$dH=TdS+Vdp. \tag{16-10}$$

Тогда при $dS=0$

$$d_sH=Vd_sp,$$

или

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s=V. \tag{16-11}$$

Так как объем всегда положителен, то (16-11) означает, что производная $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s$ положительна, и поэтому на обратимой адиабате давление и теплосодержание увеличиваются (или уменьшаются) одновременно. Например, если отметить индексами 1 и 2 величины, относящиеся к A_1 и A_2, то $H_2>H_1$ и поэтому $p_2>p_1$; в изэнтропическом процессе A_1A_2 давление возрастает; в изэнтропическом процессе B_1B_2 оно падает.

Аналогичным образом можно установить, как изменяется давление при изэнтальпическом изменении энтропии. Для этого положим в (16-10) $dH=0$; тогда $Td_HS=-Vd_Hp$, или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_H=-\frac{T}{V} \tag{16-12}$$

Ввиду того что T и V положительны, имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_H < 0. \tag{16-13}$$

(16-13) показывает, что при изэнтальпическом увеличении энтропии давление должно падать, и наоборот.

3°. Теперь нам предстоит выяснить общий вид изобар, изохор и изотерм на диаграмме $H—S$. С этой целью следует прежде всего, как это указано в § 16-2, определить частные производные

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_v \text{ и } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_t$$

Начнем с изобары A_1A_2.

Производная $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ в некоторой точке A изобары (фиг. 16-16) равна $\operatorname{tg}\varphi_p$, где φ_p — угол, образованный касательной aA к изобаре с осью энтропий:

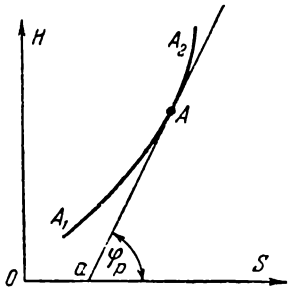
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \operatorname{tg}\varphi_p.$$

Но по § 16-5 при $dp=0$

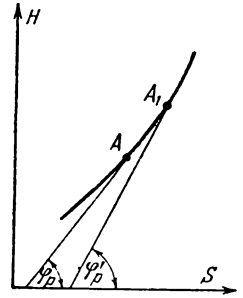
$$d_pH = Td_pS,$$

или

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T = \operatorname{tg}\varphi_p, \tag{16-14}$$



Фиг. 16-16.



Фиг. 16-17.

т. е. частная производная энтальпии по t при $p=\text{const}$ равна абсолютной температуре T (в точке A).

Так как абсолютная температура не может быть ни отрицательной, ни бесконечно большой, то в любой точке любой изобары $0 < T < \infty$ и, следовательно,

$$0 < \operatorname{tg}\varphi_p < \infty, \tag{16-15}$$

т. е. угол φ_p всегда положительный и острый; поэтому на диаграмме $H—S$ изобара всегда поднимается слева направо.

Легко показать, что изобара обращена выпуклостью к оси OS. В самом деле, пусть точка A' изобары расположена правее A и бесконечно близко к ней (фиг. 16-17). Тогда элементарное приращение d_pS энтропии при переходе от A к A' будет положительным ($d_pS > 0$).

Если элементарный процесс AA' обратим, то

$$D_pQ=C_pd_pt=Td_pS.$$

Так как $C_p>0$ всегда, $T>0$ и по условию $d_pS>0$, то имеем: $d_pt>0$; следовательно, температура в точке A' выше температуры в точке A:

$$T'=T+d_pt>T$$

или на основании (16-14)

$$\operatorname{tg}\varphi'_p>\operatorname{tg}\varphi_p,\quad \varphi'_p>\varphi.$$

Это и значит, что изобара A_1AA_2 обращена выпуклостью к оси OS.

4°. Чтобы получить представление о расположении и форме изохор и изотерм, следует определить частные производные $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_t$ Эти производные — функции состояния, поэтому для их определения можно предположить изохорный и изотермический процессы обратимыми и положить $dS=\frac{DQ}{T}$ Тогда, имея в виду, что $\left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)_v=1:\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)_t=1:\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_t=1:b$, получим:

$$\operatorname{tg}\varphi_v=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_v=T\left[1+V:\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_v\right]; \qquad (16\text{-}16)$$

$$\operatorname{tg}\varphi_t=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_t=T(1+V:b), \qquad (16\text{-}17)$$

где φ_v и φ_t — углы, образованные касательными к изохоре и изотерме с осью OS.

Условимся рассматривать наиболее распространенный случай, т. е. системы, в которых $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s>0$. Тогда по [7-Л]

$$\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_v>0;\quad b<0.$$

Сравнив (16-16) и (16-17) с (16-14), имеем:

$$\operatorname{tg}\varphi_v>\operatorname{tg}\varphi_p>\operatorname{tg}\varphi_t \qquad (16\text{-}18)$$

для систем, в которых

$$\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v>0 \text{ и } b<0,$$

в каждой точке диаграммы $H-S$;

для систем, в которых

$$\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v < 0 \text{ и } b > 0,$$

$$\operatorname{tg}\varphi_t > \operatorname{tg}\varphi_p > \operatorname{tg}\varphi_v \qquad (16\text{-}18')$$

в каждой точке диаграммы $H—S$.

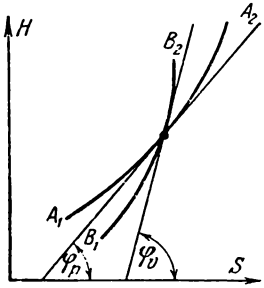
В последующем будем рассматривать только случай (16-18), так как систем, к которым применимо (16-18′), мало.

Приняв $\left(\frac{DQ}{dp}\right)_v > 0$, видим, что правая часть (16-16) всегда положительна и конечна; поэтому из (16-18) вытекает:

$$\varphi_p < \varphi_v < \frac{\pi}{2} \text{ (фиг. 16-18).}$$

Таким образом, в координатной системе $H—S$ изохора поднимается слева направо и оказывается круче изобары, но нигде не имеет касательной, перпендикулярной к оси OS.

Будучи в каждой точке диаграммы $H—S$ круче изобары, изохора должна быть обращена, как и изобара, выпуклостью к оси OS.



Фиг. 16-18.

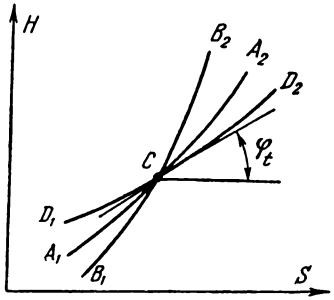
5°. Мы условились рассматривать системы, в которых $b<0$, поэтому в (16-17) $\operatorname{tg}\varphi_t$ может быть положительным, отрицательным и равным нулю.

Так, в идеальном газе по (10-27) $b=-V$; следовательно, $1+\frac{V}{b}=0$ и $\operatorname{tg}\varphi_t=0$, т. е. изотерма должна быть прямой, параллельной OS; иначе говоря, в случае идеального газа изотерма совпадает с изэнтальпой, как и следует из сказанного в (10-21), при $n=\text{const}$.

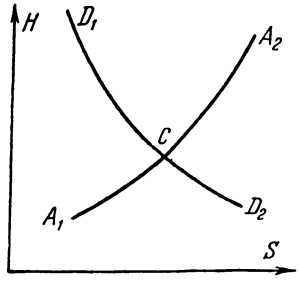
В системе жидкость — пар $b=\left(\frac{DQ}{dp}\right)_t=-\infty$ (так как $dp=0$ при $t=\text{const}$) и по (16-17) и (16-14) $\operatorname{tg}\varphi_t=T=\operatorname{tg}\varphi_p$, т. е. изотерма совпадает с изобарой.

Вообще же во всех состояниях, в которых $\left|\frac{V}{b}\right|<1$, $\operatorname{tg}\varphi_t>0$ и изотерма должна подниматься слева направо (фиг. 16-19). Можно представить себе и такие случаи, когда $\left|\frac{V}{b}\right|>1$; тогда $\operatorname{tg}\varphi_t<0$, т. е. на диаграмме $H—S$ изотерма должна спускаться слева направо (D_1D_2, фиг. 16-20). Однако, если ограничиться

областью жидкость — пар и прилегающими к ней областями жидкости и газа, то случай $\operatorname{tg}\varphi_t < 0$ не имеет места.



Фиг. 16-19.

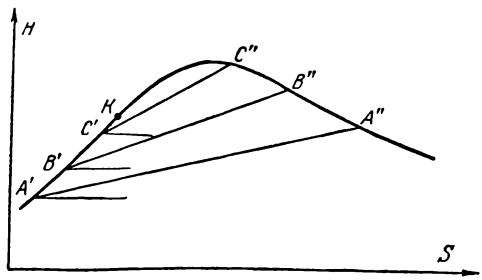


Фиг. 16-20.

То обстоятельство, что на диаграмме $H-S$ поведение изотерм отличается от поведения изохор и изобар, тесно связано с отличием поведения изэнтальп от поведения изохор и изобар (см. задачу 16-14) на диаграмме $T-S$.

16-6. ДИАГРАММА ЭНТАЛЬПИЯ — ЭНТРОПИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ — ПАР

1°. По таблицам для системы жидкость—пар можно для каждой температуры установить удельные энтропии и энтальпии s', h' и s'', h'' насыщенных жидкости и пара. Выбрав температуры так, чтобы интервалы между ними были малы, и построив на диаграмме $h-s$ точки A', B', C', K, определяемые парами значений s' и h', соответствующими выбранным температурам, получим нижнюю предельную кривую $A'B'C'K$ (фиг. 16-21). Таким же способом получается верхняя предельная кривая $A''B''C''K$. Обе эти кривые образуют непрерывную плавную линию — кривую насыщения. Непрерывность линии $A'B'C'KC''B''A''$ легко доказать, исходя из соотношения $L = h'' - h'$.



Фиг. 16-21.

В критической точке $L = 0$, и поэтому $h'' = h'$; в § 16-3 было также показано, что в критической точке $s'' = s'$. Итак, обе ветви встречаются в точке K.

Сравним линию насыщения на диаграмме $h-s$ с линиями насыщения на диаграммах $p-v$ и $T-s$. В неоднородной области жидкость — пар изотерма совпадает с изобарой; эта изобара-изотерма на диаграммах $T-s$ и $p-v$ параллельна оси абсцисс, а ее длина уменьшается при повышении температуры и давления (см. фиг. 16-12 и 16-13) и обращается в нуль в критической точке. В ней линия насыщения на обеих диаграммах ($T-s$ и $p-v$) имеет горизонтальную касательную.

На диаграмме $h-s$ в неоднородной области жидкость — пар изотерма-изобара оказывается прямой, наклоненной к оси OS, например $A'A''$, $B'B''$, $C'C''$. Это легко объяснить.

Действительно, на всякой изобаре

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T = \operatorname{tg}\varphi_p.$$

Во всех точках изобары-изотермы температура T одна и та же, следовательно, $\operatorname{tg}\varphi_p$ тоже один и тот же. Единственная линия, обладающая таким свойством, — это прямая.

Чем выше расположена точка на ветви жидкости, тем выше температура:

$$t_K > t_{C'} > t_{B'} > t_{A'}.$$

Следовательно, температура изобары-изотермы $B'B''$ выше, чем температура $A'A''$, и т. д., а так как тангенс угла наклона изобары-изотермы равен абсолютной температуре, то изобары-изотермы не параллельны друг другу, а расходятся веером от нижней предельной кривой (фиг. 16-21). На фигуре видим, что чем выше расположена изобара-изотерма, тем меньше ее длина: $A'A'' > B'B'' > C'C''$. Непрерывно уменьшаясь при приближении к критической точке, длина изобары-изотермы становится равной нулю в критической точке K.

Из всего сказанного следует, что при приближении к критической точке K изобара-изотерма становится все более крутой; в критической точке изобары-изотермы уже не существует, а изобара и изотерма касаются в этой точке линии насыщения. Тангенс угла наклона общей касательной к оси OS равен абсолютной критической температуре T_K.

Таким образом, в отличие от диаграмм $T-s$ и $p-v$ на диаграмме $H-s$ касательная к линии насыщения в критической точке не параллельна оси абсцисс, а образует с ней наибольший (по сравнению с касательными в других точках линии насыщения) угол.

2°. Мы можем объяснить некоторые особенности линии насыщения на диаграмме $h-s$, несколько преобразовав производные $\frac{dh'}{ds'}$ и $\frac{dh''}{ds''}$, где h', s' и h'', s'' — удельные энтропии

и энтальпии насыщенных жидкости и пара. Так как в случае насыщенной жидкости s', h' и p — функции одной только температуры, то из выражения

$$dh' = Tds' + v'dp$$

полного диффсренциала удельной энтальпии насыщенной жидкости имеем:

$$\frac{dh'}{dt} = T\frac{ds'}{dt} + v'\frac{dp}{dt};$$

с другой стороны,

$$\frac{dh'}{dt} = \frac{dh'}{ds'} \cdot \frac{ds'}{dt} \quad \text{и} \quad T\frac{ds'}{dt} = c',$$

где c' — удельная теплоемкость на нижней предельной кривой; поэтому

$$\frac{dh'}{ds'} = T\left(1 + \frac{v'}{c'}\frac{dp}{dt}\right). \tag{16-19}$$

Таким же образом мы получили бы

$$\frac{dh''}{ds''} = T\left(1 + \frac{v''}{c''}\frac{dp}{dt}\right). \tag{16-20}$$

В (16-19) и (16-20)

$$\frac{dh'}{ds'} = \operatorname{tg}\varphi' \quad \text{и} \quad \frac{dh''}{ds''} = \operatorname{tg}\varphi'',$$

где (фиг. 16-22) φ' и φ'' — углы, образуемые касательными к нижней и верхней предельным кривым с осью OS.

Займемся сначала критической точкой; в ней v', v'' и производная $\frac{dp}{dt}$ — конечные величины, а удельные теплоемкости c' и c'' бесконечно велики:

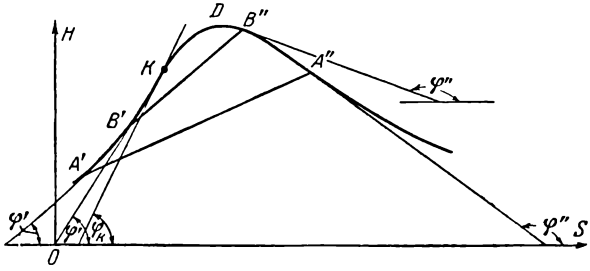
$$c' = +\infty; \quad c'' = -\infty.$$

Ввиду этого в критической точке согласно (16-19) и (16-20)

$$\left.\begin{aligned} &\frac{dh'}{ds'} = \frac{dh''}{ds''} = T_K, \\ \text{где} \quad &\frac{dh'}{ds'} = \operatorname{tg}\varphi_K'; \quad \frac{dh''}{ds''} = \operatorname{tg}\varphi_K''. \end{aligned}\right\} \tag{16-21}$$

Следовательно, (16-21) подтверждает, что, встречаясь в критической точке, обе ветви линии насыщения имеют общую касательную, наклоненную к оси OS под углом $\varphi_K = \operatorname{arctg} T_K$.

3°. Проследим, пользуясь формулой (16-20), за ветвью пара при понижении температуры от T_K до очень низких значений. При постепенном убывании температуры, начиная от T_K, c'', оставаясь отрицательной, становится конечной и быстро уменьшается по абсолютному значению; v'' быстро возрастает; $\frac{dp}{dt}$ уменьшается, следовательно, абсолютное значение отрицательного слагаемого $\frac{v''}{c''}\frac{dp}{dt}$ быстро возрастает, начиная от нуля; сумма $1+\frac{v''}{c''}\frac{dp}{dt}$ уменьшается, обращается в нуль и



Фиг. 16-22.

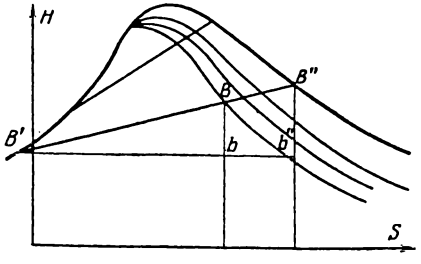
затем становится отрицательной. Соответственно этому изменяется и производная $\frac{dh''}{ds''}$: при понижении температуры, начиная от критической точки, $\frac{dh''}{ds''}$, постепенно падая, становится равной нулю в наивысшей точке D, а затем отрицательной; ввиду этого ветвь пара, начиная от точки D, опускается слева направо.

При температурах низких и близких к абсолютному нулю v'' очень велико, но $|c''|$ тоже очень велико: ($c''<0$); T и $\frac{dp}{dt}$ очень малы; вследствие этого $\frac{dh''}{ds''}$, будучи отрицательной, уменьшается по абсолютному значению при неуклонном убывании температуры. Поэтому ветвь пара асимптотически приближается к оси OS.

Аналогичным образом может быть объяснена форма ветви жидкости при помощи формулы (16-19).

Наконец, следует отметить, что ветвь жидкости направлена выпуклостью к оси OS, а вблизи критической точки (выше ее) ветвь пара направлена выпуклостью к оси OH. Следовательно, критическая точка является точкой перегиба линии насыщения.

4°. Линии постоянного состава на диаграмме $h-s$ строятся совершенно так же, как и на диаграммах $T-s$ и $p-v$. Чтобы в этом убедиться, определим степень сухости в некоторой точке (фиг. 16-23). Проведем через B изобару-изотерму $B'B''$, а через B' прямую $B'b''$, параллельную оси Os. Опустим на $B'b''$ перпендикуляры Bb и $B''b''$ из точек B и B''. Обозначим энтропии насыщенных жидкости, пара и смеси жидкость — пар, т. е. энтропии в точках B', B'', B изотермы $B'B''B$, через s', s'', s. Очевидно, $B'b = s - s'$, $B'b'' = s'' - s'$ и согласно (16-7)



Фиг. 16-23.

$$\frac{B'b}{B'b''} = \frac{s - s'}{s'' - s'} = \frac{m''}{m} = x'', \tag{16-22}$$

где $\frac{m''}{m} = x''$ — степень сухости.

Из подобия треугольников $B'Bb$ и $B'B''b''$ следует:

$$\frac{B'b}{B'b''} = \frac{bB}{b''B''} = \frac{B'B}{B'B''}$$

Здесь

$$\frac{bB}{b''B''} = \frac{h - h'}{h'' - h'},$$

если h', h, h'' — энтальпии в точках B', B и B'' изобары-изотермы $B'BB''$.

Таким образом,

$$x'' = \frac{s - s'}{s'' - s'} = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{B'B}{B'B''}. \tag{16-23}$$

Для построения кривых постоянного состава удобнее всего пользоваться равенством

$$x'' = \frac{B'B}{B'B''} \tag{16-24}$$

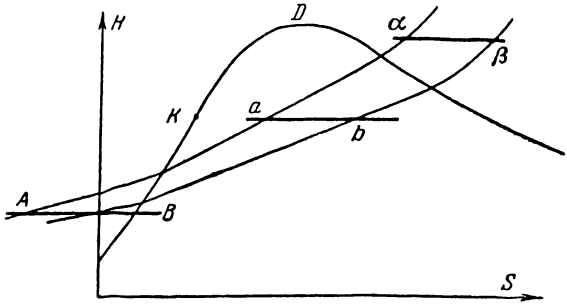
$B'B''$ — длина изобары-изотермы между ветвями линии насыщения; $B'B$ — длина отрезка изобары-изотермы от ветви жидкости до точки B, в которой определяется степень сухости.

На диаграмме $H-S$, как и на диаграммах $T-s$ и $p-v$, все линии постоянного состава проходят через критическую точку. Вид этих линий показан на фиг. 16-23.

16-7. $H-S$ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ — ПАР (продолжение)

1°. На диаграмме $H-S$, за исключением изэнтальп, изэнтроп и изобар, все другие линии (изохоры, изотермы ...) преломляются при переходе из области жидкости в неоднородную область жидкость — пар и из последней в область газа. О таком преломлении подробно говорилось при рассмотрении диаграмм $p-V$ (см. § 8-6,3°), а также $T-S$ (см. § 16-3,4°); поэтому здесь не будем останавливаться на причинах этого явления.

Объясним только, почему изобары не преломляются. Пусть φ_p — угол, образованный касательной к изобаре с осью OS; тогда $\operatorname{tg}\left(\varphi_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right) = T$. Преломление изобары означало бы, что



Фиг. 16-24.

при переходе из области насыщения в область жидкости или газа температура изменяется скачком, между тем это изменение вполне постепенное.

Вследствие преломления каждая из линий, простирающихся из области жидкости в область газа, состоит из трех участков. Изохора — кривая на всех участках; изобары и изотермы — кривые в крайних областях — сливаются в прямолинейные изобары-изотермы в области жидкость — пар.

2°. Каждая из диаграмм отличается преимуществом большей наглядности при рассмотрении некоторой группы вопросов.

Когда на диаграмме $H-S$ уже построена линия насыщения, то очевидно, что каждая изэнтальпа, пересекая ветвь жидкости, пересекает и ветвь пара, что среди всех изэнтальп, имеющих общие точки с линией насыщения, только одна касается этой линии. Точка касания (фиг. 16-24) находится на ветви пара вблизи критической точки.

Сопоставив семейство изотерм с ветвью пара, видим, что при повышении температуры, начиная от 0° С, удельная энтальпия h'' насыщенного пара возрастает до точки D; при даль-

нейшем повышении температуры h'' уменьшается. Таким образом, во всех точках ветви пара, расположенных правее D, производная $\frac{dh'}{dt}>0$; в точках же, расположенных левее, $\frac{dh''}{dt}<0$. Во всех точках ветви жидкости производная $\frac{dh'}{dt}>0$.

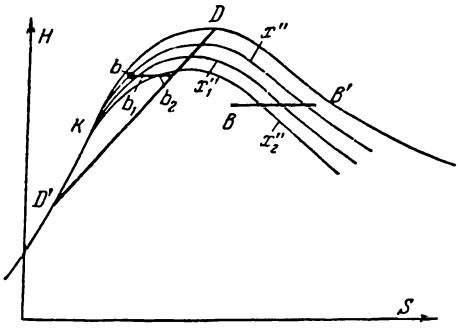
Так как производная $\frac{dp}{dt}$ положительна во всей области жидкость — пар, мы имеем также:

$\frac{dh'}{dp}>0$ во всех точках ветви жидкости,

$\frac{dh''}{dp}<0$ на участке KD ветви пара;

$\frac{dh''}{dp}>0$ на ветви пара правее участка KD.

По расположению изобар-изотерм на диаграмме $H-S$ непосредственно убеждаемся, что при дросселировании в области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа температура падает, а энтропия возрастает. Действительно, при дросселировании давление падает, а $h=\text{const}$; изэнтальпа же, например AB, ab, $\alpha\beta$ на фиг. 16-24, должна пересекать изобары $Aa\alpha$ и $Bb\beta$ слева направо, так как $p_B<p_A$, $p_b<p_a$, $p_\beta<p_\alpha$; при этом S возрастает.



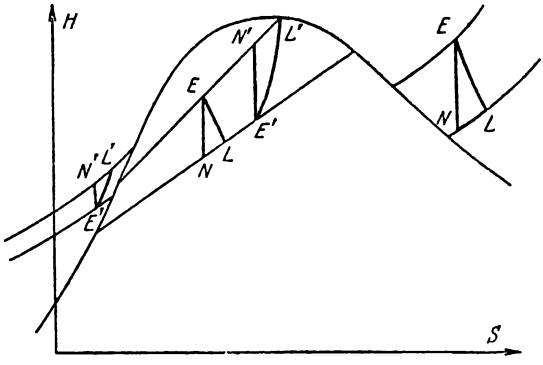
Фиг. 16-25.

3°. Пусть D — наивысшая точка ветви пара на диаграмме $H-S$ (фиг. 16-25). Проведем изобару-изотерму $D'D$. Примем за начальное состояние то, которое изображается точкой B, расположенной где угодно в области жидкость — пар правее изобары-изотермы $D'D$. Проведя изэнтальпу BB' так, чтобы B' была правее B, убедимся, что в точке B' степень сухости больше, чем в B.

Если b расположена левее $D'D$, то вблизи участка KD ветви пара изэнтальпический процесс bb_1, направленный направо, может привести к уменьшению степени сухости. Это непосредственно следует из того, что вблизи участка KD ветви пара чем правее расположена линия постоянного состава (Kb, Kb_1, Kb_2), тем меньше на ней степень сухости ($x''>x''_1>x''_2$).

Из сказанного следует, что дросселирование, начатое в области насыщения где-нибудь правее изобары-изотермы $D'D$, всегда

сопровождается увеличением количества пара. Если же начальное состояние выбрано в непосредственной близости от нисходящего участка DK ветви пара, то дросселирование вызывает конденсацию. Элементарное дросселирование не изменяет степени сухости в тех точках, в которых линии постоянного состава имеют горизонтальную касательную.



Фиг. 16-26.

Все это находится в полном соответствии с тем, что сказано относительно дросселирования в § 8-9 при рассмотрении диаграммы $p-V$ Этот результат подтверждается и следующими простыми рассуждениями.

В области жидкость — пар

$$H = m'h' + m''h'',$$

где h' и h'' — функции только температуры или давления.

Во всяком изэнтальпическом процессе будем иметь:

$$(h'' - h')\,dm'' + \left(m'\frac{dh'}{dp} + m''\frac{dh''}{dp}\right)dp = 0,$$

причем $h'' - h' > 0$ всегда, $\frac{dh'}{dp} > 0$ всегда, а $\frac{dh''}{dp} > 0$ правее точки D и $\frac{dh''}{dp} < 0$ левее этой точки (см. п. 2° настоящего параграфа).

Следовательно, выражения в скобках положительны, если начальная точка правее $D'D$; выражение во второй скобке может быть отрицательным, если начальная точка очень близка к участку KD ветви пара $\left(m'\right.$ близка к 0; $\left.\frac{dh''}{dp} < 0\right)$.

При дросселировании $dp < 0$ всегда; поэтому $dm'' > 0$ в первом случае и $dm'' < 0$ — во втором.

4°. Укажем еще два-три простых применения диаграммы $H-S$.

Пусть из произвольного состояния E одно и то же падение давления может быть достигнуто посредством обратимо-адиабатического процесса EN (фиг. 16-26) и необратимого адиабатического процесса EL. Вследствие одинакового падения давления в течение обоих процессов точки N и L лежат на одной изобаре, расположенной ниже E. При этом точка L всегда окажется правее N, так как в необратимом адиабатическом процессе энтропия возрастает.

Так как изобара поднимается слева направо, то очевидно, что энтальпия в точке L больше, чем в точке N.

Это имеет место и в том случае, если обратимый и необратимый адиабатические процессы $E'N'$ и $E'L'$ приводят к одинаковому повышению давления.

Полученный результат можно формулировать так:

> [16-Ж]. Если обратимый и необратимый адиабатические процессы имеют общее начало и приводят к одинаковому изменению давления, то в конце необратимого процесса энтальпия системы будет больше, чем в конце обратимого.

Так как на диаграмме $H-S$ изохора тоже всегда поднимается слева направо, то заключение [16-Ж] останется в силе, если в нем слова „приводят к одинаковому изменению давления" заменить словами „приводят к одинаковому изменению объема".

Наконец, пользуясь диаграммой $H-S$, так же легко убедиться в правильности изложенного в § 8-8, как и при пользовании диаграммой $p-V$

Приведем еще раз сказанное в § 8-8:

„Пусть из одного и того же состояния начаты изэнтальпический и обратимо-адиабатический процессы, приводящие к одинаковому понижению давления.

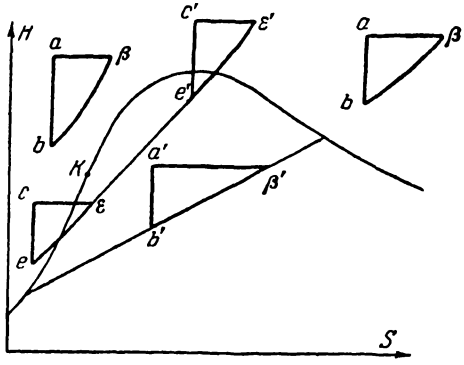
Если по окончании обратимо-адиабатического процесса система окажется однородной (т. е. или в состоянии однородной жидкости или в состоянии однородного газа), то при этом температура системы будет ниже, чем в конце изэнтальпического процесса.

Если же по окончании обратимо-адиабатического расширения система окажется в состоянии насыщения, то в этом состоянии будет больше жидкости, чем в конце изэнтальпического процесса".

Если ab — обратимая адиабата, то соответствующей условиям теоремы изэнтальпой будет $a\beta$ (фиг. 16-27). Если же $a'b'$ — обратимая адиабата, то соответствующей изэнтальпой

будет $a'\beta'$. При этом β и β' расположены правее и выше соответственно b и b'.

В однородной области жидкости или газа $C_p > 0$; значит, $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p > 0$, т. е. $\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p > 0$; изобарному увеличению энтропии соответствует повышение температуры. Таким образом, в β температура выше, чем в b. Этим доказана часть теоремы. Доказательство другой части теоремы очевидно. В неоднородной области жидкость — пар β' правее b'; но в этой области чем правее точка, тем больше степень сухости.



Фиг. 16-27.

Для полного доказательства теоремы нужно еще рассмотреть случаи, когда обратимой адиабатой является ce или $c'e'$, соответствующими им изэнтальпами $c\varepsilon$ или $c'\varepsilon'$. Рассмотрение этих случаев не представляет трудностей.

ЗАДАЧИ

16-1. Изобразить в координатной системе $S - m''$ (S — энтропия системы жидкость—пар; m''—масса насыщенного пара) обратимый цикл Карно *12341*, в котором верхняя изотерма *12* начинается на ветви жидкости и кончается на ветви пара.

16-2. Показать, что в обратимых процессах, линии которых на диаграмме $T - S$

а) обращены вогнутостью к оси OS;

б) являются прямыми, образующими острые углы с осью OS, теплоемкость возрастает с температурой.

16-3. Изобразить в координатной системе $T - S$ обратимый процесс, в котором теплоемкость системы прямо пропорциональна абсолютной температуре, а давление и температура изменяются от значений p_1, t_1 до значений p_2, t_2.

Считая систему однородной, изобразить этот же процесс в системе, масса которой в 2 раза больше, а давление и температура в начале и конце p_1, t_1 и p_2, t_2.

16-4. Процессы *1a2* и *1b2* обратимы. В координатной системе $T - S$ *1a2* — прямая, а касательная к линии *1b2* в точке b параллельна *1a2*; a и b лежат на одной изэнтропе. Определить теплоемкость в точках a и b и ту точку прямой *1a2*, в которой теплоемкость равна теплоемкости в точке b.

Указание. Сделать рисунок.

16-5. В однородной системе, в которой скрытая теплота изменения объема положительна, совершаются изэнтальпический процесс *12* и обратимо-адиабатический процесс *13*, причем конечные состояния *2* и *3* могут быть выбраны так, что: а) $p_2 = p_3$; б) $t_2 = t_3$ или в) $v_2 = v_3$.

Изобразить эти процессы в координатных системах $p-V$, $T-S$, $H-S$ и по каждой из них определить:

в случае „а" знаки разностей t_2-t_3, V_2-V_3;
в случае „б" знаки разностей V_2-V_3, p_2-p_3;
в случае „в" знаки разностей p_2-p_3; t_2-t_3.

16-6. В системе жидкость — пар совершается обратимый цикл Карно $abcda$, в котором ab — верхняя изотерма. Даны: p_a, x'_a; x''_b и x''_c, где x'' — степень сухости.

Пользуясь диаграммой $H-S$, определить двумя способами к. п. д. η_k двигателя, работающего по этому циклу: по графически найденным теплотам Q_{ab} и Q_{cd}; по t_a и t_c, которые находятся из таблиц насыщенного пара, когда задано p_a и определено p_c.

Сопоставить значения η_k, найденные этими способами.

16-7. Определить на диаграмме $H-S$ точки *1*, *2*, *3* и *4* так, чтобы в обратимом двигателе, работающем по циклу *12341* Карно, было: $Q_{12}=120$ *ккал*; $\eta_k = {}^1/_4$.

16-8. На диаграмме $H-S$ семейство изобар пересекается изотермой. Показать, что касательные к изобарам в точках пересечения параллельны.

16-9. В координатной системе $H-S$ дана изобара abe идеального газа, теплоемкость C_v которого постоянна.

Точка b изобары выбрана так, что $H_b-H_a=H_e-H_b$.

Показать, что при этом $V_b-V_a=V_e-V_b$ и $V_a<V_b<V_e$, если $t_e>t_a$.

Указание. Сделать рисунок.

16-10. При малых p и T газ, даже в непосредственной близости к ветви пара, можно рассматривать как идеальный.

Доказать, что в идеальном газе производная $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$ возрастает при изобарном увеличении температуры.

Указание. $D_p Q=C_p d_p t=T d_p S$, т. е. $d_p t$ и $d_p S$ имеют один знак; следовательно, нужно доказать, что $\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s\right]_p>0$; воспользоваться тем, что $\frac{\partial}{\partial S}\frac{\partial t}{\partial p}=\frac{\partial}{\partial p}\frac{\partial t}{\partial S}$ и что C_p идеального газа не зависит от давления.

16-11. Доказать [16-E].

Указание. Достаточно сделать рисунки четырех возможных случаев, когда участок ветви жидкости поднимается слева направо и справа налево, участок ветви пара спускается слева направо и справа налево. Помнить, что $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s=\lim\frac{\Delta_s t}{\Delta_s p}$, где $\Delta_s p=\Delta p$ — разность давлений соседних изобар, а $\Delta_s t$ — разность температур в точках пересечений изобар с изэнтропой (см. фиг. (16-13).

16-12. Показать, что в изотермо-адиабатных состояниях на диаграмме $H-S$ изохора совпадает с изобарой.

16-13. Хотя (16-16) и (16-17) были нами применены только к системам, в которых $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s>0$, однако эти выражения для $\operatorname{tg}\varphi_v$ и $\operatorname{tg}\varphi_p$ справедливы всегда. Показать, что они действительно сохраняют силу и в случае изотермо-адиабатных состояний.

16-14. Вывести зависимость

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_t : \left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_H = -V : \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$$

и показать, что она подтверждает полученные в настоящей главе заключения о различии знаков тангенсов двух углов в области жидкость — пар: угла, образованного касательной к изотерме на диаграмме $H-S$ с осью $0S$, и угла, образованного касательной к изэнтальпе на диаграмме $T-S$ с осью $0S$.

ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ

ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ МАШИН. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР И СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ

17-1. О РАБОЧЕМ ВЕЩЕСТВЕ

1°. Система, совершающая циклы в тепловой машине, называется рабочим веществом.

В тепловом двигателе рабочее вещество получает теплоту от тела, имеющего более высокую температуру (теплоисточника), и отдает ее телу с более низкой температурой (теплоприемнику).

В холодильных и нагревательных машинах, наоборот, температура теплоисточника меньше температуры теплоприемника.

17-2. ЦИКЛ РЭНКИНА

1°. Тепловые двигатели, в которых рабочим веществом служит система жидкость — пар, обычно работают по циклу Рэнкина. Мы предположим, что рабочее вещество — система жидкость—пар, и начнем рассмотрение с момента окончания процесса отдачи тепла теплоприемнику. При этом система представляет воду в состоянии d, близком к насыщению; давление p_d меньше атмосферного и соответствующая ему температура $t_d < 100°$ С (фиг. 17-1).

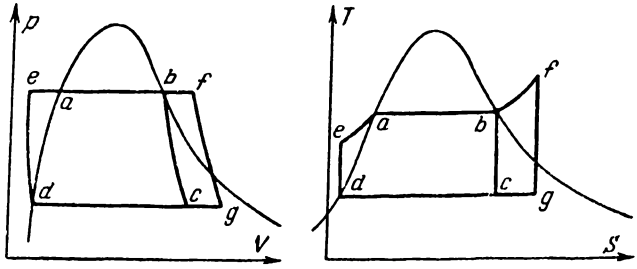
Вода подается питательным насосом в паровой котел. В насосе давление воды повышается и доходит до значения p_a, равного давлению в котле, а температура изменяется мало и остается значительно ниже температуры t_a в котле. Процесс сжатия воды в насосе, происходящий по de, можно считать адиабатным.

Введенная в котел вода сначала нагревается до температуры t_a насыщения, а затем переходит в сухой насыщенный пар, который и поступает в цилиндр двигателя. При этом поршень перемещается, преодолевая внешнее давление $f_a = p_a$.

После того как необходимое количество пара поступило в цилиндр, дальнейший впуск пара прекращается и начинается обратимо-адиабатное расширение *bc*, которое продолжается до конца хода поршня. В конце процесса *bc* часть пара оказывается перешедшей в жидкое состояние.

В начале обратного хода поршня открывается клапан, соединяющий цилиндр с конденсатором, и происходит отдача тепла теплоприемнику в течение всего обратного хода поршня. Ввиду этого пар, выталкиваемый поршнем, превращается в конденсаторе в жидкость, близкую к состоянию насыщения, так что можно принять $t_c = t_d$; $p_c = p_d$.

Эта вода и подается насосом в котел.



Фиг. 17-1.

2°. Цикл Рэнкина изображен на диаграммах $p—V$ и $T—S$, на которых одинаковые состояния обозначены одинаковыми буквами: *de* — процесс адиабатного сжатия в насосе; *ea* — процесс изобарного повышения температуры в котле от t_e до температуры парообразования t_a; *ab* — процесс изобарно-изотермического парообразования; *bc* — процесс обратимо-адиабатного расширения насыщенного пара, сопровождающийся переходом некоторой части пара в жидкость; *cd* — изобарно-изотермический переход пара в жидкость.

3°. В действительности в цикле Рэнкина пар перед поступлением в цилиндр перегревается. Перегревом называют процесс *bf* изобарного увеличения температуры пара.

При наличии перегрева цикл Рэнкина будет *deabfgcd*.

4°. Термический к. п. д. цикла Рэнкина $\eta = -\frac{W_e}{Q'} = \frac{Q}{Q'}$ легко выразить через теплосодержания.

Прежде всего Q и Q' пропорциональны массе рабочего агента; поэтому $\frac{Q}{Q'}$ не зависит от массы и последняя может быть принята за единицу.

Так как процессы de и bc (или fg) адиабатны, то для цикла $deabfgcd$ с перегревом имеем:

$$Q=Q_{eabf}+Q_{gd};$$

но $eabf$ и gd — изобары, поэтому

$$Q_{eabf}=h_f-h_e;\quad Q_{gd}=h_d-h_g;$$

наконец,

$$Q'=Q_{eabf}=h_f-h_e.$$

Таким образом,

$$\eta=\frac{h_f-h_e+h_d-h_g}{h_f-h_e}.$$

При желании использовать для расчета таблицы водяного пара нужно из найденного выражения исключить h_e, так как в них нет данных относительно ненасыщенной воды (состояние e).

Имеем:

$$dh=DQ+vdp,$$

а в адиабатном процессе de $DQ=0$; $v=v_d=\text{const}$ (ввиду малой сжимаемости воды); отсюда

$$h_e-h_d=v_d(p_e-p_d).$$

Подставив значение h_d-h_e в выражение для η, находим:

$$\eta=\frac{h_f-h_g-v(p_e-p_d)}{h_f-h_d-v_d(p_e-p_d)},$$

где $p_e=p_a$

17-3. ПОРШНЕВЫЕ ДВИГАТЕЛИ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

1° Все двигатели внутреннего сгорания, несмотря на их большое разнообразие, можно разбить на три класса:

а) „с изохорным подводом тепла“ к рабочему агенту;

б) „с изобарным подводом тепла“ к рабочему агенту;

в) со смешанным, т. е. отчасти изохорным, отчасти изобарным, подводом тепла к рабочему агенту.

Здесь мы рассмотрим сравнительно подробно „четырехтактный“ двигатель класса „а“ и — вкратце — такой же двигатель класса „б“

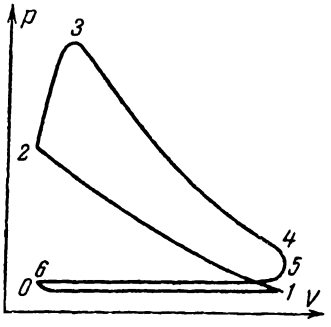
В § 15-7,4° дана теория двигателя, в котором рабочий агент—идеальный газ постоянного состава — совершает цикл, состоящий из двух адиабат и двух изохор, причем изохорный подвод тепла к газу осуществляется после адиабатного сжатия и вызывает повышение давления и температуры.

Эти цикл и двигатель будем называть теоретическими в отличие от „реальных" двигателей класса „а".

При рассмотрении реальных двигателей внутреннего сгорания класса „а" их заменяют теоретическим двигателем.

2°. Мы сначала познакомимся с тем, что происходит в реальных четырехтактных двигателях, а затем сравним их с теоретическим двигателем и посмотрим, каковы те дополнительные условия, которые позволяют заменить реальный двигатель теоретическим.

Пусть на диаграмме $p - V$ (фиг. 17-2) точки *0*, *2* и *6* соответствуют крайнему левому положению поршня, а *1* и *5* — крайнему правому.



Фиг. 17-2.

При ходе *01* поршня в цилиндр двигателя всасывается газообразная горючая смесь, которая адиабатно сжимается по *12* и в состоянии *2*, когда давление и температура достаточно высоки, воспламеняется от электрической искры; происходит весьма быстрое сгорание *23*, причем продукты горения также получаются в газообразном виде.

Продукты горения адиабатно расширяются по линии *34*; в точке *4*, близкой к крайнему правому положению поршня, открывается клапан, давление (и температура) быстро падает, а при обратном ходе *56* поршня газы выталкиваются из цилиндра („выхлоп"; клапан, открывающий доступ из цилиндра, называется „выхлопным").

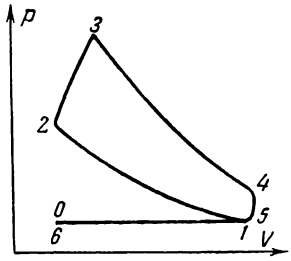
Нужно помнить, что точки *0* и *6* совпадают. Таким образом, четырем последовательным ходам („тактам") поршня соответствует на диаграмме $p - V$ замкнутый контур *0123456*. (Диаграмма фиг. 17-2 называется индикаторной).

3°. В течение ходов *01* и *56* происходит только перемещение рабочего агента без изменения его состояния, поэтому всасывание и выхлоп не являются термодинамическими процессами. Выталкиваемые из цилиндра продукты горения по своему химическому составу отличаются от горючей смеси, всасываемой в цилиндр. Следовательно, замкнутый контур *0123456* индикаторной диаграммы вовсе не изображает цикла.

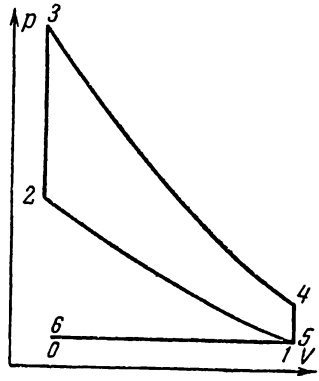
Тем не менее при некоторых простых предположениях этому контуру можно приписать вид, вполне напоминающий контур *abcda* теоретического цикла на диаграмме $p - V$ (фиг. 17-5).

В самом деле, точки *1* и *5* (фиг. 17-2), соответствуют крайнему правому положению поршня, т. е. $V_5 = V_1$; выхлопное давление p_5 всегда несколько превышает давление p_1;

однако разность $p_5 - p_1$ мала и можно ею пренебречь, т. е. положить $p_5 = p_1$. При этом на диаграмме $p - V$ точка *5* совпадет с точкой *1* (фиг. 17-3); вместе с тем совпадут также линии *01* и *56*. Вследствие этого сумма внешних работ W_{e01} и W_{e56} станет равной нулю, что и позволяет вовсе не рассматривать линий *01* и *56*; контур *0123456* сведется к контуру



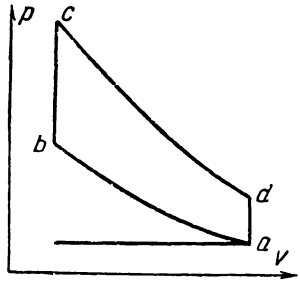
Фиг. 17-3.



Фиг. 17-4.

12345, в котором точки *1* и *5* совпадают, хотя, как уже сказано, состояния *1* и *5* неодинаковы.

Полученный контур можно заменить контуром *12345* (фиг. 17-4), имея в виду, что вблизи крайних положений скорость поршня сравнительно мала, и поэтому быстротечные процессы, начинающиеся у концов хода поршня, можно считать изохорными.



Фиг. 17-5.

Уже было отмечено, что точки *2* и *4* весьма близки к крайним положениям поршня; процессы *23* (горение) и *45* (падение давления и температуры) быстротечны. Следовательно, *23* и *45* можно рассматривать как изохоры; тогда в контуре *12345* (фиг. 17-4) будут две обратимые адиабаты (*12* и *34*) и две изохоры (*23* и *45*), как и в теоретическом цикле фиг. 17-5 (*ab*, *cd* — адиабаты, *bc*, *da* — изохоры).

Предположим, что и горючая смесь и продукты горения — идеальные газы и рабочим агентом теоретического двигателя тоже служит идеальный газ. Ввиду постоянства состава газа в теоретическом цикле показатель k адиабат *ab* и *cd* будет один и тот же. В реальном же двигателе состав газа в адиабатном процессе *34* отличается от состава газа в адиабатном процессе *12*, поэтому показатели k_{12} и k_{34} адиабат *12* и *34* могут быть неодинаковыми.

Очевидно контуры *abcda* и *12345* теоретического и реального двигателей могут совпасть только при условии, что

$$k_{12}=k_{34}=k. \tag{17-1}$$

Условие (17-1) приводит к нескольким следствиям. Прежде всего показатель адиабаты идеального газа зависит в основном от числа атомов в молекуле и — в слабой степени — от химической природы газа.

Обычно горение сопряжено с изменением числа граммолей и числа атомов в молекуле и условие (17-1) не имеет места. Наоборот, принятие этого условия означает, что число граммолей n во всех процессах реального двигателя постоянно. Согласно (10-42) при $n=\text{const}$;

$$c_v=\frac{R}{k-1}, \tag{17-2}$$

где c_v — молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Считая k неизменным, мы видим, что $C_v=nc_v$ — одно и то же для горючей смеси и продуктов реакции:

$$C_{vг}=C_{vп} \tag{17-3}$$

($г$ — горючая смесь; $п$ — продукты реакции).

Наконец, согласно (6-83), если L_v — скрытая теплота горения, то

$$\left(\frac{\partial L_v}{\partial t}\right)_v=C_{vп}-C_{vг}=0,$$

т. е. в нашем случае скрытая теплота горения должна быть не зависящей от температуры:

$$L_v=\text{const}. \tag{17-4}$$

4°. Нужно иметь в виду, что даже и в том случае, если контуры *12345* и *abcda* совпадают, реальный двигатель будет в некоторых отношениях отличаться от теоретического.

а) Рабочий агент теоретического двигателя — газ постоянного состава; в реальном двигателе при сгорании газообразной смеси изменяется химический состав.

б) В теоретическом двигателе после адиабатного сжатия *ab* осуществляется в процессе *bc* изохорный подвод тепла, повышающий давление и температуру рабочего агента.

В реальном двигателе после адиабатного сжатия *12* имеет место не изохорный подвод тепла, а сгорание, повышающее давление и температуру; это весьма быстрое сгорание *23* является адиабатно-изохорным процессом.

в) В теоретическом двигателе последовательность изменений состояния рабочего агента образует цикл; в реальном же двигателе цикл не осуществляется: всасывается горючая смесь, а выталкиваются продукты горения.

Пункт „в" имеет существенное значение в вопросе определения термического к. п. д. реального двигателя.

В самом деле, пусть в процессе *12*, совершаемом рабочим агентом двигателя, $W_{e12}<0$, а теплота Q_{12} состоит из положительной части Q' и отрицательной части Q''.

Тогда из уравнения первого начала

$$U_2-U_1=Q_{12}+W_{e12}.$$

Ясно, что если $U_2=U_1$, то $Q_{12}+W_{e12}=0$ и $|W_{e12}|\leqslant Q'$. Если состояния *1* и *2* совпадают, то мы имеем цикл; во всяком цикле при наличии участка с положительной теплотой должен быть и участок с отрицательной теплотой, и поэтому $|W_{e12}|<Q'$. Если состояния *1* и *2* не совпадают, то в процессе *12* может и не быть участка с отрицательной теплотой, т. е. при $U_2=U_1$ возможны два случая:

$$|W_{e12}|<Q';\ |W_{e12}|=Q'.$$

Наконец, если $U_2\neq U_1$, то $W_{e12}=(U_2-U_1)-Q_{12}$.

Теперь W_{e12} зависит от Q_{12} и (U_2-U_1); следовательно, возможен любой из случаев:

$$|W_{e12}|<Q';\ |W_{e12}|=Q';\ |W_{e12}|>Q'.$$

Итак, если рабочий агент не совершает цикла, обычное определение понятия термического к. п. д. теряет смысл, и нельзя говорить о к. п. д. без каких-либо дополнительных предположений.

К определению $\eta_{p.\,д}$ реального двигателя класса „а" можно подойти следующим образом.

Из (17-1)—(17-3) следует, что в отношении совершения работы и восприятия или отдачи теплоты продукты горения ничем не отличаются от горючей смеси, и поэтому можно рабочий агент считать газом постоянного состава; вследствие этого состояния *1* и *5* окажутся одинаковыми, и мы получим цикл *12341* (фиг. 17-4). В этом предположении повышение температуры в изохорном процессе *23* возможно только при сообщении количества теплоты

$$Q_{23}=\int_{t_2}^{t_3}C_v\,dt>0$$

или, считая C_v=const,

$$Q_{23}=C_v(t_3-t_2)>0.$$

Теплота изохорного процесса *41*

$$Q_{41}=C_v(t_1-t_4)<0.$$

Таким образом, при этом подходе термический к. п. д. реального двигателя вычисляется совершенно так же, как термический к. п. д. теоретического двигателя [см. § 15-7, 4°, (15-27)]:

$$\eta_{р.д}=1-\frac{|Q_{41}|}{Q_{23}}=1-\frac{T_1}{T_2}=1-\frac{1}{\varepsilon^{k-1}}$$

5°. К этому же результату можно прийти другим путем, не требующим замены горючей смеси газом постоянного состава.

Представим себе, что в состоянии *5* (когда система состоит из продуктов горения) происходит изохорно-изотермическая реакция, обратная той, которая имела место в изохорном процессе *23* (фиг. 17-4), т. е. продукты горения превращаются в горючую смесь.

Так как по (17-2) реакция не изменяет числа граммолей, то по ее завершении система окажется в состоянии *1*, ввиду чего последовательность всех изменений горючей смеси образует цикл *123451*; в этом цикле *12* и *34* — обратимые адиабаты, *23* — изохорно-адиабатная реакция горения, и поэтому

$$Q=Q_{45}+Q_{51};\ Q_{45}<0;$$

51 — изохорно-изотермическая реакция; $Q_{51}\neq 0$. Q_{51} легко определить, пользуясь (17-4): если скрытая теплота L_v изохорно-изотермического горения не зависит от температуры, то скрытая теплота воображаемого изохорно-изотермического превращения продуктов горения в горючую смесь равна $-L_v$. В свою очередь

$$-L_v=\int_{t_2}^{t_3}C_v dt=C_v(t_3-t_2).$$

Это равенство получится, если применить закон Гесса [6-Ж] к изохорно-адиабатному изменению состава в процессе *23* ($Q_{23}=0$; температура изменяется от t_2 до t_3). Осуществим сначала это изменение состава изохорно-изотермическим образом и пусть L_v — скрытая теплота этого процесса. Затем изохорным способом повысим температуру от t_2 до t_3, причем теплота этого процесса равна $\int_{t_2}^{t_3}C_2 dt$.

По закону Гесса

$$Q_{23}=L_v+\int_{t_2}^{t_3}C_v dt$$

или, так как $Q_{23}=0$,

$$-L_v=\int_{t_2}^{t_3}C_v dt=C_v(t_3-t_2), \tag{17-5}$$

если считать C_v постоянной.

Имея в виду, что

$$Q_{45}=C_v(t_5-t_4)=C_v(t_1-t_4),$$

из выражения

$$\eta=1-\frac{|Q_{45}|}{Q_{51}}$$

и (17-5) получим:

$$\eta_{p.\partial}=1-\frac{T_2}{T_1}=1-\frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \tag{17-6}$$

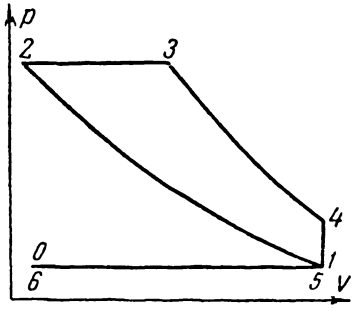
Таким образом, оказывается, что мы за термический к. п. д. $\eta_{p.\partial}$ реального двигателя класса „а" принимаем к. п. д. двигателя, совершающего цикл *123451*, контур которого на диаграмме совпадает с замкнутым контуром *12345*.

Аналогично этому поступают, например, в цикле Рэнкина, когда конденсатора нет и пар (фиг. 17-1) после адиабатного расширения *bc* выбрасывается при $p=1$ *am* в атмосферу. Очевидно, здесь рабочий агент не совершает цикла. Однако, определяя η для этого случая, предполагают, что осуществляется также процесс *cd*, т. е предполагают, что рабочий агент совершает цикл *debcd*; между тем процесс *cd* не совершается в системе.

6°. Из (17-6) видно, что $\eta_{p.\partial}$ увеличивается вместе с увеличением ε. Однако этим простым средством увеличения $\eta_{p.\partial}$ можно пользоваться в очень ограниченных пределах по ряду причин. Первая из них — самовоспламенение горючей смеси. Самовоспламенение — это загорание горючей смеси без искры после того, как температура достигнет определенного значения. Как известно, при адиабатическом сжатии температура повышается с увеличением степени сжатия. Поэтому недопустимость самовоспламенения вынуждает ограничиваться сравнительно небольшими значениями степени сжатия.

7°. Опасность самовоспламенения легко устраняется, если всасывать и затем подвергать адиабатному сжатию не горючую смесь, а воздух, горючее же вводить в сжатый воздух в необходимый момент. При достаточной постепенности ввода

горючего горение будет происходить тоже постепенно и может быть сделано изобарным. Итак, теперь четырем ходам поршня соответствует замкнутый контур *0123456* (фиг. 17-6), в котором: *01* — всасывание воздуха; *12* — его адиабатное сжатие; *23* — изобарное горение, вызванное постепенным вводом распыленного жидкого топлива; *34* — адиабатное расширение продуктов горения; 45 — изохорное падение давления; *56* — выхлоп.



Фиг. 17-6.

Мы привыкли приписывать этому двигателю имя Р. Дизеля. Однако согласно М. П. Вукаловичу и И. И. Новикову („Техническая термодинамика", Госэнергоиздат, 1952, стр. 387) двигатель, осуществленный на практике в результате многолетней работы целого поколения инженеров и механиков, заметно отличается от запроектированного Дизелем.

Поэтому едва ли справедливо называть этот двигатель именем одного только Дизеля.

Полагая, что условие (17-1) имеет место и здесь, мы, подобно тому как это сделано в п. 4° настоящего параграфа, можем считать рабочий агент газом постоянного состава, горение *23* — равносильным изобарному подводу тепла извне, а последовательность изменений рабочего агента — циклом *12341* (фиг. 17-6), совершаемым газом постоянного состава.

При этих допущениях термический к. п. д. двигателя класса „б" с „изобарным подводом тепла" определяется следующим образом:

$$\eta_{р.д.б}=1-\frac{|Q_{41}|}{Q_{23}}$$

где

$$Q_{23}=\int_{t_2}^{t_3} C_p dt=C_p(T_3-T_2),$$

а

$$Q_{41}=\int_{t_4}^{t_1} C_v dt<0;\ |Q_{41}|=C_v(T_4-T_1)$$

и

$$\eta_{р.д.б}=1-\frac{C_v}{C_p}\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}=1-k\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}. \qquad (17\text{-}7)$$

Однако обычно $\eta_{р.д.б}$ выражают через степень сжатия ε на адиабате *12* и степень ρ предварительного расширения на изобаре *23*.

По определению

$$\rho=\frac{V_3}{V_2}=\frac{T_3}{T_2};\ T_3-T_2=T_2(\rho-1);\ \varepsilon=\frac{V_1}{V_2} \tag{17-8}$$

Для адиабат *34* и *12* имеем:

$$\left.\begin{aligned} T_4V_4^{k-1}&=T_3V_3^{k-1};\\ T_1V_1^{k-1}&=T_2V_2^{k-1}\end{aligned}\right\} \tag{17-9}$$

Разделив верхнюю строку на нижнюю и имея в виду, что $V_4=V_1$, получим:

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_3}{T_2}\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{k-1}=\rho^k;\ T_4-T_1=T_1(\rho^k-1).$$

Воспользовавшись (17-8) и (17-9), находим:

$$\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}=\frac{T_1}{T_2}\,\frac{(\rho^k-1)}{\rho-1}=\frac{1}{\varepsilon^{k-1}}\,\frac{\rho^k-1}{\rho-1}$$

и

$$\eta_{р.д.ц}=1-\frac{1}{k}\,\frac{\rho^k-1}{\varepsilon^{k-1}(\rho-1)}. \tag{17-10}$$

$\rho>1$ всегда и обыкновенно значительно меньше ε.

Очевидно, при увеличении ε увеличивается также $\eta_{р.д.ц}$; в обычных условиях работы увеличение ρ вызывает уменьшение $\eta_{р.д.ц}$.

Иногда $\eta_{р.д.ц}$ выражают не через ε и ρ, а через ε и $\alpha=\frac{V_4}{V_3}$ (см. задачу 17-6).

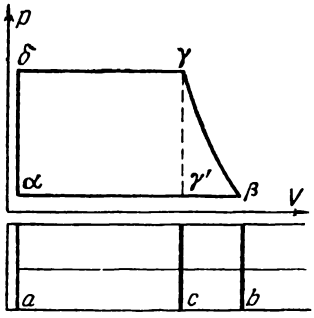
17-4. КОМПРЕССОР

1°. Как в холодильных машинах, так и в машинах для сжижения газов, которые будут рассмотрены в § 17-5 и 17-6, рабочий агент в газообразном виде подвергается сжатию. Устройства, служащие для этого, называются компрессорами. Чтобы в последующем не прерывать изложения, в настоящем параграфе опишем наиболее часто применяемый поршневой компрессор (существуют также турбинные компрессоры).

Пусть в некотором резервуаре имеется какое-либо газообразное тело. Трубопровод, присоединенный к резервуару, может сообщаться при открытии клапана с цилиндром, в котором движется поршень, плотно прилегающий к стенкам цилиндра.

При движении поршня от a к b (фиг. 17-7) открывается клапан и газ начинает поступать в цилиндр из трубопровода, причем при переходе газа из трубы в цилиндр давление и температура не изменяются. Таким образом, состояние газа при всасывании его в цилиндр компрессора вовсе не изменяется.

В конце хода поршня (в положении b) весь цилиндр оказывается заполненным газом, температура и давление которого t и p. При начале обратного хода ba закрывается впускной клапан и газ в течение части bc этого хода подвергается обратимо-адиабатному сжатию. В положении c поршня открывается клапан, соединяющий цилиндр с другим трубопроводом, в который и выталкивается газ при движении поршня от c к a при постоянных давлении и температуре p_c и t_c.



Фиг. 17-7.

В положении a между поршнем и левой крышкой цилиндра остается настолько малый зазор, что объемом между крышкой цилиндра и поршнем, а следовательно, и массой газа в этом объеме, нередко пренебрегают.

В координатной системе $p - V$ ходу ab поршня соответствует отрезок $\alpha\beta$, а частям bc и ca обратного хода — отрезки $\beta\gamma$ и $\gamma\delta$. Пренебрегая массой газа между крышкой и поршнем в конце его хода, мы должны признать, что в самом начале хода ab поршня давление этого газа падает чрезвычайно быстро — в пределе по прямой $\delta\alpha$.

Последовательность процессов $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$ и $\delta\alpha$ называют циклом компрессора.

2°. Считая все процессы в компрессоре обратимыми, легко вычислить внешнюю работу компрессора в течение цикла.

В самом деле,

$$W_e = W_{e\alpha\beta} + W_{e\beta\gamma} + W_{e\gamma\delta} + W_{e\delta\alpha};$$
$$f = p;\ W_{e\delta\alpha} = 0,$$

так как на прямой $\delta\alpha$ объем не изменяется; $\beta\gamma$ — адиабата, и поэтому

$$W_{e\beta\gamma} = U_\gamma - U_\delta;$$
$$W_{e\gamma\delta} = -f_\gamma (V_\delta - V_\gamma) = -p_\gamma (V_\delta - V_\gamma);$$
$$W_{e\alpha\beta} = -f_\alpha (V_\beta - V_\alpha) = -p_\alpha (V_\beta - V_\alpha).$$

Пренебрегая объемами V_α, V_δ, т. е. положив $V_\alpha = 0$, $V_\delta = 0$ и помня, что $p_\alpha = p_\beta$, окончательно получаем:

$$W_e = (U_\gamma + p_\gamma V_\gamma) - (U_\beta + p_\beta V_\beta) = H_\gamma - H_\beta,$$

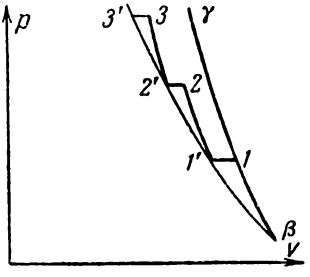
т. е. внешняя работа за обратимый цикл компрессора, в котором осуществляется адиабатное сжатие, равна изменению теплосодержания при этом сжатии.

3°. Как увидим дальше, основной целью сжатия является повышение давления, а вовсе не повышение температуры, так что обычным требованиям вполне отвечает изотермическое сжатие.

Между тем в современных компрессорах ввиду их быстроходности (все быстротечные процессы практически адиабатны) осуществляется адиабатное сжатие.

Большого повышения температуры можно избежать, осуществляя требуемое повышение давления не в одном, а последовательно в нескольких цилиндрах.

К последовательной (ступенчатой) компрессии побуждают еще соображения чисто механические, когда степень сжатия велика: осуществление большого сжатия в одном цилиндре с чисто механической точки зрения нецелесообразно.



Фиг. 17-8.

Чтобы понять суть и преимущества ступенчатой компрессии, обратимся к диаграмме (фиг. 17-8).

Пусть $\beta 1 \gamma$ и $\beta 1' 2' 3'$ линии адиабатного и изотермического сжатий.

Ступенчатая компрессия состоит в том, что давление p_γ достигается не в один, а в несколько приемов. Доведя путем адиабатного сжатия давление до p_1 в первом цилиндре, выталкивают и изобарно охлаждают газ от температуры t_1 до $t_{1'}$. Во втором цилиндре снова совершают адиабатное сжатие до давления p_2, выталкивают и изобарно охлаждают газ до температуры $t_{2'}$ и т. д.

На фиг. 17-8 представлена ступенчатая компрессия, состоящая из трех ступеней: после третьей компрессии газ оказывается в состоянии *3*, близком к состоянию *3'*, в котором $t_{3'} = t_\beta$.

Преимущества ступенчатой компрессии: меньшая затрата внешней работы, более низкая температура в конце компрессии и конструктивная целесообразность.

Число ступеней обычно бывает не больше трех.

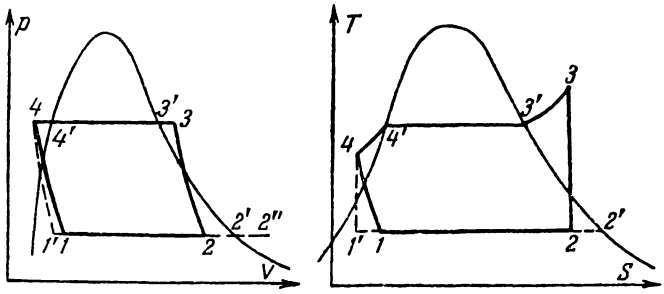
17-5. ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

Чтобы поддерживать в теле температуру ниже температуры окружающей среды, необходимо отнимать теплоту, поглощаемую телом из окружающей среды. Эта задача выполняется холодильными машинами.

Обычный цикл холодильной машины (фиг. 17-9) состоит из двух изобар (*12* и *34*) и двух адиабат (*23* и *41*). Давление p_1

на изобаре *12* меньше давления p_3 на изобаре *34*. Итак, при меньшем давлении p_1 происходит изобарное расширение *12* рабочего вещества; *23* — процесс обратимо-адиабатного сжатия; *34* — процесс изобарного сжатия, а *41* — адиабатное расширение. Это расширение могло бы быть обратимым, но обыкновенно осуществляется посредством адиабатного дросселирования.

В неоднородной области жидкость — пар и прилегающих к ней областях жидкости и газа $\left(\frac{DQ}{dV}\right)_p > 0$. Таким образом, является ли рабочее вещество газом или системой жидкость—пар, изобарное расширение должно сопровождаться поглоще-



Фиг. 17-9.

нием тепла, изобарное же сжатие — отдачей тепла. Цикл холодильной машины осуществляется таким образом, что в изобарном процессе *12* теплоисточником является охлаждаемое тело.

Так как удельная теплоемкость C_p воздуха или какого-либо другого газа мала, то при одних и тех же размерах цилиндра Q_{12} будет гораздо больше, если рабочим веществом служит не газ, а система жидкость—пар, в которой происходит изобарное парообразование. Поэтому в настоящее время воздушные холодильные машины уступили место тем, в которых рабочим веществом является система жидкость — пар.

Рассмотрим теперь несколько подробнее цикл *12341* (фиг. 17-9).

В состоянии *1* степень сухости очень мала; изобарно-изотермическое парообразование *12* обычно заканчивается в состоянии *2*, где степень сухости близка к единице. (Вместо точки *2* этот процесс может быть закончен в *2'* или *2''*). Линия *23* обратимо-адиабатного сжатия пересекает ветвь пара, т. е. в конце сжатия система находится в состоянии перегретого пара.

Изобарный процесс *34* разбивается на три участка: *33'*, *3'4'* и *4'4*. На участке *33'* газ сжимается, его температура падает и он приближается к состоянию *3'* насыщения. Начиная от *3'* и до *4'* сжатие и отнятие тепла приводят к изобарно-изотермическому переходу насыщенного пара в насыщенную жидкость. На участке *4'4* жидкость становится ненасыщенной, уменьшение объема сопровождается отдачей жидкостью тепла и понижением температуры.

41—дросселирование, переводящее ненасыщенную жидкость в систему жидкость—пар с малой степенью сухости.

Теперь посмотрим, как осуществляются четыре процесса цикла холодильной машины. Сжатие *23* происходит в компрессоре. Выталкиваемый из цилиндра компрессора газ продолжает сжиматься, но уже изобарно в трубопроводе (змеевике), охлаждаемом холодной водой. Рабочее вещество, выталкиваемое в трубопровод из компрессора в газообразном виде, достигает конца трубопровода в виде ненасыщенной жидкости (состояние *4*).

После дросселирования (*41*) рабочее вещество в виде неоднородной системы жидкость—пар с малой степенью сухости поступает в другой трубопровод, в котором и происходит процесс *12* парообразования. Этот трубопровод расположен так, чтобы теплота, необходимая для парообразования, заимствовалась у охлаждаемого тела. Например, если охлаждается какое-нибудь помещение, то трубопровод может быть проложен вдоль стен внутри помещения. Необходимо также, чтобы температура парообразования была несколько ниже температуры, поддерживаемой в охлаждаемом помещении.

Из четырех процессов главным является процесс *12* парообразования; остальные три процесса необходимы только для завершения цикла, т. е. приведения рабочего вещества в начальное состояние *1*, что позволяет повторять процесс парообразования.

Следует отметить, что дросселирование применяется только ввиду механической простоты этой операции. Как известно, если произвести вместо дросселирования *41* обратимо-адиабатное расширение *41'* так, чтобы $p_{1'} = p_1$, то степень сухости окажется меньше, чем в конце дросселирования. Следовательно, в процессе *1'2* могло бы быть превращено в пар большее количество жидкости, чем в процессе *12*, следующем после дросселирования, и было бы отнято больше тепла у охлаждаемого тела, чем при дросселировании *41*.

В холодильных машинах наиболее широко распространенными рабочими веществами являются системы жидкость—пар: NH_3, CO_2, SO_2.

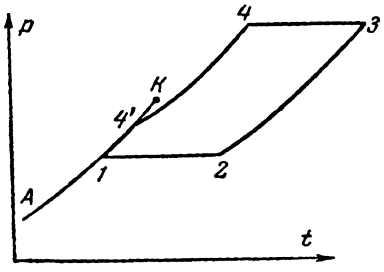
Вот несколько данных о холодильных машинах, в которых рабочим веществом является жидкость—пар аммиак. Чтобы

температура охлаждаемого тела могла поддерживаться равной —5° С, процесс *12* парообразования аммиака должен происходить при $t_1 = -10°$ С. Если температура охлаждающей воды 20° С, то изобарное сжатие (после адиабатного) должно начаться при $t_3 = 25°$ С. Таким образом, наибольшая разность температур аммиака $t_3 - t_1 = 35°$ С. (1 *кг* аммиака при $t_1 = -10°$ С может отнять у охлаждаемого тела приблизительно 300 *кал* в течение часа.

17-6. МАШИНЫ ДЛЯ СЖИЖЕНИЯ ГАЗОВ

1°. Обычно в циклах холодильных машин наибольшая разность температур не превосходит 30—35° С. При такой разности температур к. п. д. η_x холодильных машин оказывается довольно большим, и поэтому отнятие большого количества тепла Q' у охлаждаемого тела не связано с очень большой затратой работы ($Q' = \eta_x W_e$).

При увеличении разности температур η_x уменьшается, вследствие чего тому же количеству Q' отнимаемого тепла должно соответствовать гораздо большее количество работы.



Фиг. 17-10.

Очень низкие температуры обычно поддерживаются в небольших объемах и применяются при сжижении газов. Обычно для этой цели применяются машины типа Линде; в них совершаются те же четыре процесса, которые образуют цикл описанной в § 17-5 холодильной машины: изобарные процессы *12* и *34*, обратимо-адиабатное сжатие *23* и дросселирование *41*.

Начнем рассмотрение с процесса *23* (фиг. 17-10) — адиабатного сжатия, осуществляемого (как и в холодильных машинах) в компрессоре и переводящего рабочее вещество в состояние ненасыщенного пара (на фиг. *A1K*—линия насыщения системы жидкость — пар).

Последующее изобарное сжатие *34* понижает температуру газа до t_4. В состоянии *4* начинается дросселирование, в течение которого достигаются большое падение давления и соответствующее ему понижение температуры.

Как указывалось в § 8-9, если точка *4* находится между критической точкой и той изэнтальпой, которая касается ветви пара, то изэнтальпа *44'1* сначала приводит газ в состояние *4'* сухого насыщенного пара, а затем начинается образование насыщенной жидкости. При подходящем выборе состоя-

ния *1* в конце дросселирования *41* получается некоторое количество насыщенной жидкости, накапливающейся в резервуаре. Удалив эту жидкость, подвергают оставшийся насыщенный пар изобарному расширению, причем пар в самом начале переходит в ненасыщенное состояние, а его температура постепенно повышается. Чтобы восполнить убыль (т. е. количество газа, превратившегося в процессе *41* в жидкость) в каком-нибудь месте трубопровода, в котором происходит расширение, вводят такое же количество газа, которое осело в виде жидкости при дросселировании. Таким образом, в конце изобарного расширения система оказывается в состоянии *2*, в котором начинается обратимо-адиабатное сжатие.

В машинах для сжижения газов главным процессом является дросселирование, остальные же процессы служат только для того, чтобы можно было повторно осуществлять дросселирование *41*. Нужно также иметь в виду, что в холодильных машинах падения давления и температуры при дросселировании невелики, а в машинах для сжижения газов падение давления достигает 200 и более атмосфер, и поэтому нередко адиабатная компрессия осуществляется не в одном, а в двух цилиндрах.

Весьма важно то обстоятельство, что дросселирование вовсе не всегда вызывает понижение температуры газа. Так, при начальной температуре 50° С дросселирование от 200 до 1 *ат* понижает температуру воздуха на 29° С и повышает температуру гелия на 12° С.

Знак изменения температуры при дросселировании противоположен знаку температурного эффекта процесса $\mu = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H$. Действительно, при дросселировании $dp < 0$, и поэтому, если $\mu > 0$, дросселирование вызывает понижение температуры; если же $\mu < 0$, то $dt > 0$.

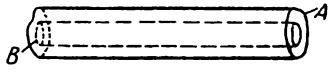
В гл. 9 было указано, что в газах μ бывает как положительным, так и отрицательным и изменяет знак на кривой инверсии, имеющей параболическую форму.

Для каждого газа μ отрицательно, если температура выше некоторого предельного значения, и положительно, если она ниже этого значения. Например, $\mu < 0$ для CO_2 при $t > 1\,200°$ С; для H_2 при $t > -78°$ С, для Не при $t > -250°$ С; при температурах ниже указанных μ всех этих газов положительны.

Таким образом, для сжижения газов дросселирование должно быть начато при температурах, при которых $\mu > 0$, а для этого такие газы, как водород и гелий, должны быть предварительно охлаждены. При помощи жидкого этилена, например, получаются температуры около и ниже $-113°$ С, при помощи жидкого кислорода $-180 \div -200°$ С, жидкий воздух дает до $-191°$ С, а жидкий водород $-258°$ С. В тех

случаях, когда дросселирование сопровождается понижением температуры, это понижение тем больше, чем ниже начальная температура [согласно эмпирической формуле $\Delta t = a\Delta p \left(\frac{273}{T}\right)^2$, где Δp и Δt — падения давления и температуры при дросселировании, а T — начальная температура].

Из сказанного понятно, насколько важно достижение возможно более низкой температуры перед дросселированием. Поэтому последний этап изобарного сжатия *34* газа осуществляют в „трубчатом холодильнике". Этот холодильник (фиг. 17-11) представляет собой трубу *B*, помещенную внутри трубы *A*, в которую поступает газ с очень низкой температурой непосредственно после дросселирования.



Фиг. 17-11.

Газы в этих трубах движутся друг другу навстречу, причем в трубе *A* совершается часть процесса *12*: происходит изобарное повышение температуры газа; в трубе *B* происходит изобарное понижение температуры газа перед дросселирующим краном. Трубам придают вид змеевиков.

2°. В описанном только что способе снижение температуры достигается дросселированием. Однако дросселирование — необратимый адиабатный процесс. Между тем (см. § 8-8 и 16-7) на диаграмме $p - V$ линия всякого необратимого адиабатного процесса располагается выше линии обратимо адиабатного, и поэтому при одинаковом падении давления в конце необратимого адиабатного процесса температура выше или количество жидкости меньше, чем в конце обратимо-адиабатного процесса.

Отсюда ясно, что теоретически целесообразнее дросселирование заменить обратимо-адиабатным расширением газа.

Такой способ был разработан и впервые осуществлен для сжижения воздуха Клодом.

Обратимо-адиабатное расширение может быть выполнено в цилиндре с поршнем или в турбине, бесперебойная работа которых возможна только при хорошей смазке. Однако при низких температурах смазочные вещества застывают. Поэтому аппараты с обратимо-адиабатным расширением имеют гораздо более ограниченное применение, чем машины с дросселированием, и не могли вовсе применяться в случаях, когда нужны очень низкие температуры (например, —240, —268° С).

3°. Весьма существенные усовершенствования в область сжижения газов внесли аппараты П. Л. Капицы.

Чтобы лучше оценить значение аппаратов Капицы, напомним еще раз дефект машины Линде: дросселирование приводит к понижению температуры и сжижению только при усло-

вии, что начальная температура не превосходит некоторого значения; поэтому часто возникает необходимость в предварительном охлаждении. Конечно, вместо этого можно было бы применить обратимо-адиабатное расширение, если бы не затруднения, связанные со смазкой.

П. Л. Капице удалось весьма остроумно устранить затруднения, считавшиеся непреодолимыми. В его машине для сжижения гелия газообразный гелий сначала охлаждается посредством обратимо-адиабатного расширения в цилиндре с поршнем, а затем подвергается дросселированию, которое и приводит к сжижению. Специального вещества для смазки трущихся поверхностей нет: между стенками цилиндра и поршнем оставлен весьма малый зазор, через который, как оказывается, на другую сторону цилиндра проникает пренебрежимо малое количество газа.

Таким образом, здесь отпадает необходимость в предварительном охлаждении при помощи жидкого водорода. (В действительности в машине Капицы существует предварительное охлаждение жидким азотом, но в этом необходимости нет; отсутствие предварительного охлаждения только увеличило бы размеры машины.)

ЗАДАЧИ

17-1. Изобразить цикл Рэнкина в координатной системе энтальпия — энтропия.

17-2. Изобразить в координатной системе $p - V$ два последовательных хода поршня паровой машины. Объяснить, чем отличается диаграмма $p - V$ цикла Рэнкина от диаграммы $p - V$ двух последовательных ходов поршня.

17-3. Установить разницу между циклом Рэнкина (фиг. 17-1) без перегрева и сопряженным циклом обратимого двигателя Карно. Показать, что

$$\eta_{Карно} > \eta_{Рэнкина}.$$

17-4. Пусть $\eta_к$ и $\eta_п$ означают соответственно к. п. д. машины Рэнкина без перегрева (цикл *eabcde*, фиг. 17-1) и с перегревом (цикл *eabfgcde*). Показать, что $\eta_п > \eta_к$.

17-5. Изобразить в координатной системе энтальпия — энтропия цикл холодильной машины *12341* (фиг. 17-9) и показать, что ее к. п. д.

$$\eta_x = \frac{h_2 - h_4}{h_3 - h_2}.$$

17-6. Выразить термический к. п. д. двигателя Дизеля (фиг. 17-6) через $\epsilon = \frac{V_1}{V_2}$ и $\alpha = \frac{V_4}{V_3}$, не вводя $\rho = \frac{V_1}{V_2}$.

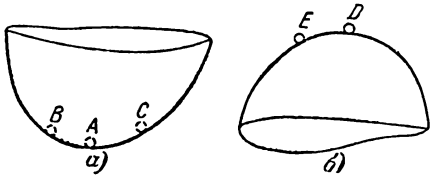
РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ГЛАВА ВОСЕМНАДЦАТАЯ

ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

18-1. РАЗЛИЧНЫЕ СЛУЧАИ РАВНОВЕСИЯ

1°. В гл. 2 мы уже рассматривали различные случаи механического равновесия и установили, что равновесие может быть устойчивым, неустойчивым и безразличным. Примером устойчивого равновесия может служить положение шарика A внутри чаши (фиг. 18-1,*а*); положение шарика на верху перевернутой чаши неустойчиво (фиг. 18-1,*б*). Наконец, шарик, покоящийся на горизонтальной плоскости, находится в положении безразличного равновесия.



Фиг. 18-1.

В механике устойчивым положением равновесия системы называется такое, когда при малом отклонении от него действующие на систему силы возвращают ее в прежнее положение (положение равновесия). Этому условию удовлетворяет случай, изображенный на фиг. 18-1,*а*, и не удовлетворяют другие приведенные примеры. Следует отметить, что система может иметь несколько положений равновесия. Примером может служить прямая призма с гранями различной величины, которая находится в устойчивом равновесии как в том случае, когда она поставлена на одно из оснований, так и тогда, когда она лежит на одной из граней. Одно из этих положений, которому соответствует самое низкое положение центра тяжести, является наиболее устойчивым или, как говорят, абсолютно устойчивым; другие положения равновесия называются метастабильными.

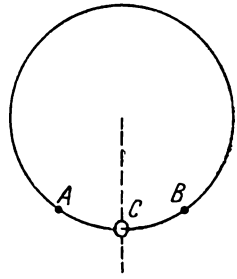
Предположив систему консервативной и обозначив через P ее потенциальную энергию, можем утверждать, что устойчивым положениям равновесия соответствуют минимальные P, а неустойчивым — максимальные значения P; в обоих случаях

эти положения определяются условием, что при возможных, допускаемых механическими связями перемещениях $\delta P = 0$.

В общем случае неконсервативных систем, например, при наличии трения, оказывается, что вместо дискретных (отдельных) положений равновесия имеются области равновесия.

Существование таких областей равновесия можно иллюстрировать на примере колечка, могущего скользить вдоль проволочной окружности, расположенной в вертикальной плоскости (фиг. 18-2).

Пренебрегая трением, видим, что колечко будет в устойчивом равновесии в наинизшей точке C окружности. Если же учесть трение, то колечко окажется в равновесии не только в точке C, но и в любой точке дуги ACB.



Фиг. 18-2.

2°. Рассмотрим теперь различные случаи равновесия термодинамических систем (помня, что t и p — температура и давление системы, а f — внешнее давление).

а) В § 2-2,2° приведен пример равновесия газа, температура которого постоянна. Это — устойчивое равновесие. Действительно, небольшие изменения f вызывают небольшие изменения объема и давления газа (т. е. небольшие изменения его состояния). Как только причина, вызвавшая отклонение от состояния равновесия, устранена, газ возвращается в первоначальное состояние.

б) Примером безразличного равновесия может служить равновесие системы жидкость — пар.

Пусть p, t, x_2 и V — равновесные значения давления, температуры, степени сухости и объема системы жидкость—пар. При тех же p и t эта система будет в равновесии, каковы бы ни были значения $x_2 (0 \leqslant x_2 \leqslant 1)$ и соответствующее значение V

Об этом подробнее сказано в § 2-2,1°.

в) Примеры метастабильного равновесия.

Если при постоянном давлении $p = 760$ *мм* рт. ст. отнимать постепенно теплоту у воды, то температура, понижаясь, дойдет до 0° С, после чего дальнейшее отнятие теплоты приводит обычно к превращению воды в лед. Однако при некоторых мерах предосторожности, продолжая отнимать теплоту после того, как температура достигла 0° С, можно понижать температуру так, чтобы вода оставалась жидкой. Это состояние устойчиво, потому что небольшие изменения температуры в ту или другую сторону не изменяют агрегатного состояния воды; но оно не является абсолютно устойчивым, так как

если в такую воду внести кристаллик льда, температура весьма быстро поднимется до 0°С и часть жидкости замерзнет.

Рассмотрим еще газообразную смесь из 4 весовых частей водорода и 32 весовых частей кислорода; при комнатной температуре и давлении 760 *мм* рт. ст. эта смесь устойчива: небольшие изменения давления и температуры не вызывают изменения химического состава. Однако достаточно электрической искры, чтобы превратить эту смесь почти целиком в воду.

В обоих рассмотренных случаях (вода при $p = 760$ *мм* рт. ст. и $t < 0°$ С и смесь водорода и кислорода) равновесие метастабильное, так как, оказываясь устойчивым относительно некоторых изменений, оно нарушается при других (введение кристаллика льда в воду, пропускание искры через смесь водорода и кислорода).

3°. Состояния неустойчивого равновесия, практически не наблюдаемы, так как самые незначительные причины выводят систему из равновесия. В настоящей книге неустойчивые равновесия совершенно не рассматриваются, и в дальнейшем под словом равновесие нужно понимать устойчивое или безразличное равновесие.

18-2. КРИТЕРИИ ОБРАТИМОСТИ В КАЧЕСТВЕ КРИТЕРИЕВ РАВНОВЕСИЯ

1°. В § 5-5 показано, что обратимые процессы могут возникать и продолжаться только в состояниях равновесия; процессы же, происходящие в системах, не находящихся в состоянии равновесия, должны быть необратимыми.

Таким образом, равновесие является необходимым условием для осуществления обратимых процессов. В § 5-5 приведены примеры, показывающие, что равновесие, являясь необходимым для обратимости, не всегда обеспечивает ее, т. е. не всегда оказывается достаточным для обратимости.

Так, металлический стержень, растягиваемый бесконечно медленно увеличивающейся силой, находится в каждый данный момент в равновесии, но это растяжение необратимо.

При бесконечно медленном притоке теплоты, вызывающем расширение газа, заключенного в цилиндр с поршнем, газ в каждый момент времени находится в равновесии, но это расширение будет необратимым при наличии трения между поршнем и стенками цилиндра.

Число таких примеров может быть как угодно увеличено. Таким образом,

> [18-А]. Каждое из состояний, через которые система проходит в обратимом процессе, является состоянием равновесия,

и поэтому

[18-Б]. Критерии обратимости всегда являются вместе с тем и критериями равновесия.

Этим обстоятельством и пользуются в термодинамике: определяют состояния, в которых может начаться обратимый процесс, и каждое такое состояние считают состоянием равновесия.

В настоящее время в термодинамике нет других средств нахождения состояний равновесия.

Однако, пользуясь [18-Б], нужно помнить, что, помимо равновесных состояний, в которых может начаться обратимый процесс, существуют и такие равновесные состояния, в которых обратимый процесс невозможен, о чем сказано немного ниже.

Таким образом,

[18-В]. Применяя критерии обратимости в качестве критериев равновесия, можно определить не все состояния равновесия, а только часть их.

Этим объясняется тот хорошо известный факт, что все предсказанные термодинамикой состояния равновесия действительно имеют место; но, кроме них, наблюдаются и такие состояния равновесия, которые термодинамикой не предсказаны.

Так, аналогично колечку, могущему скользить вдоль вертикальной проволочной окружности (фиг. 18-2), при наличии трения термодинамическая система имеет непрерывный ряд равновесных состояний; одно из них сохранится и в отсутствие трения; это именно то состояние, в котором может возникнуть обратимый процесс и которое указывается термодинамикой.

В гл. 19 мы покажем, исходя из [18-Б], что в газовых смесях, в которых возможна химическая реакция равновесный состав зависит от температуры и объема (или давления).

Однако в некоторых таких смесях в довольно значительном интервале температур при постоянном объеме равновесный состав также остается постоянным, т. е. опять-таки имеется непрерывный ряд равновесных состояний и только одно из них указывается термодинамикой.

2°. Итак, в последующем мы установим критерии обратимости процессов в произвольных системах при различных условиях и согласно [18-Б] будем ими пользоваться для определения состояний равновесия.

При такой постановке вопроса критерии обратимости могут называться и критериями равновесия.

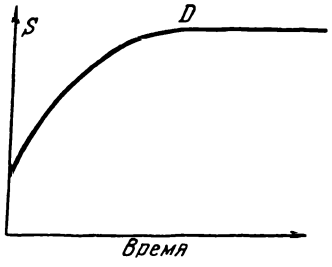
18-3. КРИТЕРИЙ ОБРАТИМОСТИ И РАВНОВЕСИЯ В ТЕРМИЧЕСКИ ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

1°. Системы, заключенные в адиабатную оболочку, не могут получать тепло от окружающей среды или отдавать его ей и называются термически изолированными Все процессы, происходящие в таких системах, будут адиабатными.

Согласно [14-Б] и [14-В] в обратимо-адиабатном процессе энтропия не изменяется вовсе, а необратимый адиабатный процесс сопровождается увеличением энтропии. Таким образом, адиабатных процессов, которые могли бы вызвать уменьшение энтропии, не существует.

[18-Г]. Энтропия термически изолированной системы не может уменьшаться; в любых обратимых процессах энтропия такой системы неизменна, а в необратимых — возрастает.

Предположим, в начальный момент времени термически изолированная система не находится в равновесии. Тогда процессы, совершающиеся в ней, будут необратимыми и согласно [18-Г] с течением времени энтропия должна возрастать (фиг. 18-3). Возрастая, энтропия может достичь максимума. С этого момента энтропия термически изолированной системы перестанет изменяться.



Фиг. 18-3.

Действительно, так как после максимума (в точке D) увеличение S невозможно, то правее D энтропия могла бы только уменьшаться; однако в термически изолированной системе согласно [18-Г] S не уменьшается. Таким образом, правее точки D $dS \geqslant 0$ и $dS \leqslant 0$, т. е. возможно только $dS = 0$.

Этим подтверждается положение:

[18-Д]. По достижении максимума энтропия термически изолированной системы становится неизменной.

Но ведь по [18-Г] $S = \text{const}$ только если процесс, происходящий в термически изолированной системе, обратим.

Помня о том [18-Б], что обратимость возможна только в состоянии равновесия, заключаем:

[18-Е]. В термически изолированной системе, энтропия которой достигла максимума, возможны только обратимые процессы; следовательно, система находится в состоянии равновесия.

2°. Положение [18-Г] справедливо при любом процессе в термически изолированной системе. Отсюда ясно, что [18-Д] и [18-Е] окажутся справедливыми и при некоторых дополнительных условиях. Например, в [18-Е] можно ввести условие постоянства объема, и тогда мы получим такой критерий равновесия: термически изолированная система, объем которой постоянен, а энтропия достигла максимума, находится в равновесии.

3°. Определить состояние равновесия, значит найти зависимость между различными признаками системы, находящейся в равновесии.

При этом представляются три возможности:

а) искомая зависимость устанавливается полностью;

б) удается установить только вид функции, выражающей зависимость между признаками;

в) удается установить только наличие зависимости между интересующими нас признаками, вид же функции, связывающей их, остается неизвестным.

В последующем мы познакомимся со всеми этими случаями. Однако будем пользоваться не только критерием [18-Е], но и другими, которые будут выведены несколько ниже.

В следующем параграфе критерий [18-Е] применен к определению условий равновесия некоторых простейших систем. Вообще случаи, рассмотренные в настоящей главе, приводятся в качестве иллюстрации теории. Применения же теории, представляющие самостоятельный интерес, в основном даны в гл. 19.

4°. Прежде чем показать, как пользуются критериями равновесия для определения равновесных состояний, введем понятие вариации.

Понятно, что задание каких-нибудь условий, которым должна подчиняться система, ограничивает изменения, могущие произойти в ней.

Любое элементарное изменение состояния системы, возможное при заданных условиях, называется вариацией состояния.

Вызванные вариацией состояния бесконечно малые изменения признаков называются их вариациями и обозначаются δ (в отличие от d, означающего дифференциал). Так δp, δx— вариации давления и признака x системы.

Критериями равновесия пользуются следующим образом.

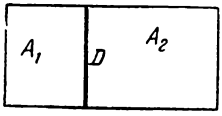
Представляют себе любое элементарное изменение состояния, возможное при заданных условиях, и выписывают зависимости между вариациями признаков; эти зависимости рассматривают совместно с критерием равновесия, который всегда

можно свести к тому, что вариация некоторого признака (всегда различного для различных критериев) равна нулю.

Например, в критерии [18-E] энтропия предполагается достигшей максимума, поэтому ее вариация $\delta S=0$.

18-4. ПРОСТЕЙШИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КРИТЕРИЯ [18-E]

1°. Пусть система A состоит из двух частей: A_1 и A_2 (фиг. 18-4), отделенных диафрагмой D, непроницаемой для материи, и пусть каждая из частей A_1 и A_2 является системой, зависящей от трех параметров. A_1 может быть каким-нибудь газом постоянного состава или какой-нибудь жидкостью; то же относится к A_2; в частном случае A_1 и A_2 могут быть одной и той же жидкостью и т. д.



Фиг. 18-4.

Предположим, что стенки сосуда адиабатные и жесткие, а диафрагма D — идеальный проводник тепла и может двигаться вдоль цилиндра без трения (т. е. идеально подвижна). При этих условиях система A будет термически изолированной, а ее объем V — постоянным. Части A_1 и A_2 (в отдельности взятые) не будут термически изолированными, так как при неравенстве их температур одна из них будет отдавать тепло другой. Ввиду подвижности диафрагмы D объемы V_1 и V_2 частей A_1 и A_2 не будут постоянными, но должны удовлетворять условию

$$V_1+V_2=V=\text{const}. \tag{18-1}$$

Обозначим индексами 1 и 2 величины, соответственно относящиеся к A_1 и A_2; величины же, относящиеся ко всей системе, будем писать без индексов. Очевидно, температуры t_1 и t_2 могут с течением времени изменяться; то же относится к давлениям p_1 и p_2 (и к V_1, V_2). Наша задача — определить t_1, p_1 и t_2, p_2 при равновесии.

Нетрудно догадаться, что равновесие будет иметь место при $t_1=t_2$ и $p_1=p_2$.

В самом деле, так как D — проводник тепла, то при неодинаковых температурах частей (например, $t_1>t_2$) тепло будет переходить от A_1 к A_2; тепловое равновесие установится только при $t_1=t_2$.

Ввиду идеальной подвижности диафрагмы она будет находиться в движении, если $p_1\neq p_2$: D придет в состояние покоя только при $p_1=p_2$.

Таким образом, в рассматриваемом случае ответ нам заранее известен, и интерес представляет только то, что этот же ответ может быть получен на основании выведенного критерия равновесия.

Как A_1, так и A_2 характеризуются тремя параметрами; поэтому согласно (14-32) имеют место равенства:

$$\left.\begin{aligned}\delta U_1 &= T_1\delta S_1 - p_1\delta V_1;\\ \delta U_2 &= T_2\delta S_2 - p_2\delta V_2.\end{aligned}\right\} \tag{18-2}$$

Наряду с этим имеем:

$$U = U_1 + U_2;\quad (V = V_1 + V_2);$$
$$\delta U = DQ + DW_e.$$

Однако ввиду неизменности объема V всей системы $DW_e=0$, а $DQ=0$, так как система термически изолирована; следовательно, $\delta U=0$, и поэтому

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \tag{18-3}$$

Из (18-3) следует:

$$\delta V_1 + \delta V_2 = 0. \tag{18-4}$$

Сложив два равенства (18-2) и пользуясь (18-3) и (18-4), получим:

$$T_1\delta S_1 + T_2\delta S_2 - (p_2 - p_1)\,\delta V_2 = 0. \tag{18-5}$$

(18-5) справедливо при любых процессах, которые могут происходить в системе A (т. е. при всех изменениях состояния частей A_1 и A_2 термически изолированной системы постоянного объема).

Согласно [18-E] равновесие системы определяется условием $S=S_{макс}$, т. е. $\delta S=0$. Но энтропия системы, состоящей из частей, занимающих различные участки пространства, равна сумме энтропий частей:

$$S = S_1 + S_2.$$

Поэтому

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2;$$
$$\delta S_1 = -\delta S_2 \text{ при } \delta S = 0$$

и (18-5) примет вид:

$$(T_2 - T_1)\,\delta S_2 - (p_2 - p_1)\,\delta V_2 = 0. \tag{18-6}$$

За параметры A_2 могут быть приняты S_2, V_2 и m_2. Параметры независимы друг от друга и поэтому их вариации δS_2 и δV_2 должны быть независимыми.

Отсюда вытекает, что $T_2=T_1$ и $p_2=p_1$.

Действительно, ведь (18-6) должно быть справедливым при любых значениях δS_2 и δV_2, а это возможно только, если одновременно

$$T_2 - T_1 = 0;\quad p_2 - p_1 = 0. \tag{18-7}$$

Следовательно,

[18-Ж]. Система, состоящая из частей, зависящих от трех параметров и отделенных друг от друга идеально подвижной, идеально проводящей тепло и совершенно непроницаемой для материи диафрагмой, будет находиться в равновесии, если равны давления в обеих частях и температуры последних.

2°. Чтобы понять значение свойств идеальной диафрагмы (абсолютная проводимость тепла, идеальная подвижность и непроницаемость для материи), рассмотрим теперь случай, когда диафрагма D удовлетворяет двум из трех условий, т. е.:

α) D вовсе неподвижна, непроницаема для материи и является идеальным проводником тепла;

β) D вовсе не проводит тепла, идеально подвижна и непроницаема для материи;

γ) D идеально подвижна, идеально проводит тепло, но полупроницаема, т. е. вполне свободно пропускает одну из частей системы и вовсе не пропускает другую.

В случае „α“ (18-1) и (18-4) заменяются условиями

$$V_1 = \text{const}; \quad \delta V_1 = 0; \quad V_2 = \text{const}; \quad \delta V_2 = 0,$$

и поэтому вместо (18-2) и (18-5) имеем:

$$\delta U_1 = T_1 \delta S_1; \quad \delta U_2 = T_2 \delta S_2;$$
$$(T_2 - T_1)\, \delta S_2 = 0.$$

Это означает, что если идеально проводящая тепло и непроницаемая для материи диафрагма D неподвижна, то равновесие системы A будет иметь место при равенстве температур частей A_1 и A_2 независимо от того, каковы давления p_1 и p_2 в этих частях. Действительно, если диафрагма закреплена, то она будет неподвижной при любой величине разности $p_2 - p_1$; поэтому последняя не влияет на равновесие.

В случае „β“ каждая из частей A_1 и A_2 системы окружена со всех сторон непроводящими тепло стенками, т. е. и A_1 и A_2 являются термически изолированными системами. Таким образом, критерий [18-Е] применим к A_1 и A_2 в отдельности, т. е. $\delta S_1 = 0$; $\delta S_2 = 0$. Это — дополнительные условия, налагаемые наличием адиабатной диафрагмы D.

При этом вместо (18-5) будем иметь:

$$(p_2 - p_1)\, \delta V_2 = 0,$$

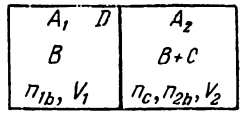
откуда и следует, что A будет в равновесии, если давления p_2 и p_1 окажутся равными, независимо от того, каковы температуры T_2 и T_1.

3°. В настоящей главе мы еще не имеем возможности разобрать во всей общности случай γ (когда диафрагма полупроницаема). Покажем на одном примере, что если полупроницаемая диафрагма неподвижна, то при равновесии давления в частях системы различны; на том же примере покажем, что при идеально подвижной диафрагме равновесие наступит только тогда, когда диафрагма переместится так, что обе части сольются и образуют совершенно однородную систему.

Пусть (фиг. 18-5) часть A_1 системы — идеальный газ B, а часть A_2 — смесь идеальных газов B и C; диафрагма неподвижна, свободно пропускает газ B и совершенно непроницаема для газа C. Предположим, что температуры обоих газов одинаковы ($T_1 = T_2 = T$).

Какой процесс может совершаться в этой термически изолированной системе?

Ввиду равенства температур обеих частей и неподвижности полупроницаемой диафрагмы здесь возможен только переход газа B из одной части в другую. Этот переход будет изменять плотность и энтропию газа B в обеих частях системы. Но так как внутренняя энергия всей системы постоянна, а удельная внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (не от плотности), процесс перехода газа B из одной части в другую будет изотермическим.



Фиг. 18-5.

Чтобы определить изменение энтропии, вызываемое этим изотермическим процессом, вспомним, что энтропия граммоля идеального газа

$$s = R \ln v + \varphi(t),$$

где v — объем граммоля, а $\varphi(t)$ — функция температуры, зависящая от природы идеального газа. Обозначим через n_b, n_{1b} и n_{2b} числа граммолей газа B соответственно во всей системе, в части A_1 и в части A_2, а через n_c — число граммолей газа C в части A_2; тогда

$$n_b = n_{1b} + n_{2b} = \text{const}; \quad \delta n_{1b} + \delta n_{2b} = 0; \tag{18-8}$$

объем граммоля газа B в части A_1

$$v_1 = \frac{V_1}{n_{1b}},$$

и поэтому энтропия газа B в части A_1

$$S_1 = n_{1b}\left[R \ln \frac{V_1}{n_{1b}} + \varphi_b(t)\right].$$

Для определения энтропии S_2 смеси газов B и C в части A_2 воспользуемся выражением, выведенным в следующей главе:

$$S_2 = S_{2b} + S_c.$$

где S_{2b} и S_c — энтропии газов B и C в части A_2:

$$S_{2b} = n_{2b}\left[R \ln \frac{V_2}{n_{2b}} + \varphi_b(t)\right];$$

$$S_c = n_c\left[R \ln \frac{V_2}{n_c} + \varphi_c(t)\right].$$

Таким образом, энтропия всей системы

$$S = S_1 + S_2 = n_{1b}\left[R \ln \frac{V_1}{n_{1b}} + \varphi_b(t)\right] + n_{2b}\left[R \ln \frac{V_2}{n_{2b}} + \varphi_b(t) + \right.$$
$$\left. + n_c\left[R \ln \frac{V_2}{n_c} + \varphi_c(t)\right]\right.,$$

или по (18-8)

$$S = n_{1b} R \ln \frac{V_1}{n_{1b}} + n_{2b} R \ln \frac{V_2}{n_{2b}} + \left[n_b \varphi_b(t) + n_c \varphi_c(t) + n_c R \ln \frac{V_2}{n_c}\right]. \tag{18-9}$$

Так как t, n_c, n_b, V_1 и V_2 постоянны, то выражение в квадратных скобках правой части (18-9) постоянно и согласно (18-8)

$$\delta S = R\left(\ln\frac{V_2}{n_{2b}} - \ln\frac{V_1}{n_{1b}}\right)\delta n_{2b} = R\left(\ln\frac{n_{1b}}{V_1} - \ln\frac{n_{2b}}{V_2}\right)\delta n_{2b}, \quad (18\text{-}10)$$

где $\frac{n_{1b}}{V_1}$ и $\frac{n_{2b}}{V_2}$ — объемные концентрации газа B в частях A_1 и A_2 системы.

Так как n_{2b} — независимый параметр и вариация $\delta n_{2b} \neq 0$, то это возможно лишь в случае, если равно нулю выражение в скобках. Следовательно,

$$\frac{n_{1b}}{V_1} = \frac{n_{2b}}{V_2}. \quad (18\text{-}11)$$

При этом давления газа B в обеих частях

$$p_{1b} = \frac{n_{1b}RT}{V_1} \quad \text{и} \quad p_{2b} = \frac{n_{2b}RT}{V_2}$$

станут одинаковыми: $p_{1b} = p_{2b}$.

Полное давление смеси газов B и C в части A_2

$$p_2 = p_{2b} + p_c,$$

где p_c — парциальное давление газа C в смеси; давление в части A_1 $p_1 = p_{1b}$.

Таким образом, в состоянии равновесия разность давлений в обеих частях

$$p_2 - p_1 = p_c > 0.$$

Наконец, так как все удельные свойства определяются давлением и температурой, то плотность, удельная энтропия, удельная внутренняя энергия и пр. газа B в обеих частях системы вполне одинаковы. Отсюда заключаем, что при равновесии наличие газа C нисколько не сказывается на свойствах газа B, т. е. в смеси идеальных газов каждый из них ведет себя так, как если бы все другие вовсе отсутствовали.

4°. Результаты, к которым мы пришли в п. 3°, получены в предположении, что полупроницаемая диафрагма неподвижна и потому объемы V_1 и V_2 частей постоянны. Теперь допустим, что полупроницаемая диафрагма идеально подвижна. Легко непосредственно убедиться, что в этом случае диафрагма будет перемещаться до тех пор, пока не упрется в левую крышку цилиндра (фиг. 18-5), т. е. диафрагма будет перемещаться так, чтобы количество газа B в смеси возрастало; в результате масса части A_1 обратится в нуль и вся система будет представлять однородную смесь газов B и C.

В самом деле, диафрагма совершенно свободно пропускает газ B и поэтому не может испытывать давления со стороны этого газа, а газ C, для которого диафрагма непроницаема, будет давить на нее, вследствие чего она, будучи идеально подвижной, станет перемещаться так, чтобы объем смеси увеличивался.

Покажем, что то же вытекает из [18-Г].

Предположим, при диафрагме, закрепленной так, что объемы частей равны V_1 и V_2, система пришла в состояние равновесия и поэтому

$$\frac{n_{1b}}{V_1} = \frac{n_{2b}}{V_2} = \frac{n_{1b} + n_{2b}}{V_1 + V_2} = \frac{n_b}{V},$$

$$S = n_b R \ln \frac{V}{n_b} + n_c R \ln \frac{V_2}{n_c} + n_b \varphi_b(t) + n_c \varphi_c(t).$$

Освободим диафрагму. При ее перемещении n_b, n_c, t и общий объем V постоянны; следовательно, в правой части выражения для S изменяется только V_2. Таким образом, из этого выражения следует, что энтропия достигнет наибольшего значения, когда V_2 станет наибольшим; это, очевидно, будет тогда, когда V_2 станет равным V и вся система будет представлять однородную смесь газов B и C.

18-5. КРИТЕРИИ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

1°. Перейдем теперь к рассмотрению систем, температура которых постоянна.

По § 14-3

$$DQ \leqslant T dS,$$

причем знак $<$ относится к необратимым процессам, а знак $=$ — к обратимым. Нам удобно этому выражению придать вид

$$DQ = TdS - \Delta, \tag{18-12}$$

где Δ — бесконечно малая величина, отвечающая следующим требованиям:

$$\left.\begin{array}{l} \text{в необратимых процессах } \Delta > 0; \\ \text{в обратимых процессах } \Delta = 0. \end{array}\right\} \tag{18-13}$$

В изотермических процессах $T=\text{const}$, и поэтому (18-12) можно переписать так:

$$D_t Q = d_t(TS) - \Delta. \tag{18-14}$$

(18-14) применимо ко всем изотермическим процессам.

2°. Установим сначала критерий обратимости изохорно-изотермических процессов. При $V=\text{const}$ $DW_e=0$; первое начало дает:

$$d_v U = D_v Q.$$

В изохорно-изотермических процессах по (18-14) имеем:

$$d_{vt} U = d_{vt}(TS) - \Delta,$$

или

$$d_{vt}(U - TS) = -\Delta.$$

U, T, S — признаки системы; поэтому разность $U - TS$ тоже является признаком системы. Этот признак, как уже гово-

рилось, называется свободной энергией, и мы будем обозначать его через F:

$$F=U-TS \tag{18-15}$$

Таким образом,

$$d_{vt}F=-\Delta\leqslant 0. \tag{18-16}$$

Из (18-16) вытекает:

[18-З]. Свободная энергия систем, объем и температура которых постоянны, не может увеличиваться; в необратимых процессах эта энергия уменьшается, а в обратимых она остается неизменной.

Пусть в некоторый момент состояние системы, объем и температура которой постоянны, не является равновесным. Ввиду этого происходящий в системе изохорно-изотермический процесс окажется необратимым и будет сопровождаться уменьшением свободной энергии системы.

Уменьшаясь, свободная энергия может достичь минимума и после этого не может уменьшаться; но согласно [18-З] F не может и увеличиваться. Следовательно, по достижении минимума свободная энергия должна стать постоянной; при этом согласно (18-16) и (18-13) $\Delta=0$ и в системе станут возможными только обратимые процессы. Согласно [18-Б] полученный результат является критерием равновесия:

[18-И]. Система, объем и температура которой постоянны, а свободная энергия достигла минимума, находится в равновесии.

Итак, когда объем и температура системы постоянны, устойчивое равновесие имеет место при минимальном значении свободной энергии, а в неравновесных процессах свободная энергия уменьшается. Из этого следует заключить, что в неравновесной системе происходят только процессы, приближающие ее к состоянию устойчивого равновесия.

Еще одно замечание: системы, объем и температура которых постоянны, а свободная энергия достигла максимума, будут в неустойчивом равновесии.

Чтобы в этом убедиться, выясним, к каким последствиям приведет бесконечно малое отклонение системы от состояния равновесия в случаях, когда свободная энергия достигла минимума или максимума. Если A — состояние системы, в котором F достигло экстремума (т. е. F_A — минимум или максимум), то при всяком бесконечно малом процессе, приведшем систему в состояние B, $\delta F=0$, и поэтому, ограничиваясь бесконечно малыми второго порядка, имеем: $F_B=F_A+\frac{\delta^2 F}{2}$.

По устранении причины, переведшей систему из состояния A в состояние B, изохорно-изотермический переход из B в A будет иметь место согласно [18-З] только тогда, если $F_B > F_A$, т. е. $\delta^2 F > 0$; если же $F_B < F_A$, т. е. $\delta^2 F < 0$, то система не может вернуться в состояние A^*.

В первом случае равновесие в A устойчиво и при этом $\delta F = 0$; $\delta^2 F > 0$; следовательно, F_A — минимум.

Во втором случае равновесие в A называется неустойчивым; но теперь $\delta F = 0$; $\delta^2 F < 0$, и поэтому F_A — максимум.

Отсюда ясно, что по одному только условию

$$\delta F = 0 \text{ в состоянии } A$$

нельзя судить о том, является равновесие устойчивым или нет. Для этого необходимо установить знак $\delta^2 F$, т. е. выяснить, является ли F_A минимумом или максимумом.

Аналогичные замечания касаются всех критериев равновесия.

3°. Ввиду большого значения свободной энергии целесообразно остановиться на ее свойствах. Каков бы ни был процесс, всегда

$$dU - DQ = DW_e.$$

В случае изотермического процесса на основании (18-14)

$$d_t(U - TS) = D_t W_e + \Delta,$$

т. е.

$$d_t F = D_t W_e - \Delta. \tag{18-17}$$

Это соотношение устанавливает связь между приращением свободной энергии и внешней работой при изотермическом процессе. Сопоставив (18-17) и (18-13), заключаем:

> [18-К]. В необратимом изотермическом процессе приращение свободной энергии всегда меньше внешней работы; в обратимом изотермическом процессе приращение свободной энергии равно внешней работе.

Об этом уже было сказано в § 13-8; [18-З] является частным случаем [18-К], когда $V = \text{const}$ и $DW_e = 0$.

В § 14-6 показано, что в случае системы, зависящей от трех параметров ($m = \text{const}$, V и t),

$$dF = -S dt - p dV, \tag{18-18}$$

---

* Случаи, в которых $\delta^2 F = 0$, здесь не рассматриваются.

откуда находим:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_v = -S; \tag{18-19}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_t = -p. \tag{18-20}$$

4°. Считая внутреннюю энергию и энтропию системы, состоящей из частей, занимающих различные участки пространства, соответственно равными сумме внутренних энергий и энтропий частей, можно то же показать относительно свободной энергии.

Пусть система состоит из n таких частей и F_k и F — соответственно свободные энергии k-той части и всей системы; тогда

$$F = \Sigma F_k = F_1 + F_2 + \ldots + F_k + \ldots + F_n. \tag{18-21}$$

Представим, что во всех точках каждой части температура одинакова, а температуры частей отличаются друг от друга, т. е.

$$t_1 \neq t_2 \neq \ldots \neq t_k \neq \ldots \neq t_n,$$

где t_k — температура k-той части.

Если U_k и S_k — внутренняя энергия и энтропия k-той части, то

$$F_k = U_k - T_k S_k$$

и по (18-21)

$$F = \Sigma (U_k - T_k S_k) = U - \Sigma T_k S_k, \tag{18-22}$$

так как внутренняя энергия U системы равна сумме внутренних частей, т. е.

$$U = \Sigma U_k.$$

Если бы температуры всех частей были одинаковы ($t_1 = t_2 = \ldots = t_k = \ldots = t_n$), то ввиду того что энтропия системы $S = \Sigma S_k$ всегда, мы бы имели

$$F = U - TS.$$

Предположим, что система получила количество DQ тепла и из этого количества на долю ее k-той части пришлось количества тепла DQ_k, так что

$$DQ = \Sigma DQ_k.$$

Пусть температуры частей постоянны, но неодинаковы ($t_1 \neq t_2 \neq \ldots \neq t_k \neq \ldots \neq t_n$), а сами части термически разоб-

щены (т. е. тепло из одной части не может переходить в другую); тогда для k-той части имеет место (18-12):

$$DQ_k = T_k dS_k - \Delta_k,$$

где бесконечно малая величина Δ_k удовлетворяет условию (18-13):

$$\Delta_k \geqslant 0.$$

При $T_k = \text{const}$

$$DQ_k = d_{t_k}(T_k S_k) - \Delta_k;$$

$$DQ = d_{t_1, t_2, \ldots, t_n} \Sigma T_k S_k - \Sigma \Delta_k \qquad (18\text{-}23)$$

($d_{t_1, t_2, \ldots, t_n}$ означает, что дифференцирование производится при постоянстве всех температур $T_1, T_2, \ldots, T_k, \ldots, T_n$) или, положив

$$\Sigma \Delta_k = \Delta, \qquad (18\text{-}24)$$

мы получили бы

$$DQ = d_{t_1, t_2, \ldots, t_n} \Sigma T_k S_k - \Delta. \qquad (18\text{-}25)$$

При $V = \text{const}$

$$d_v U = D_v Q.$$

Поэтому при $V = \text{const}$ и постоянстве температур всех частей получаем:

$$d_{t_1, t_2, \ldots, t_n, v} F = -\Delta. \qquad (18\text{-}26)$$

(18-26) является обобщением (18-16) и справедливо для всех систем, в которых части, имеющие неодинаковые температуры, термически разобщены.

В (18-24) $\Delta_k \geqslant 0$, причем знак равенства относится к обратимым процессам, а знак $>$ — к необратимым.

Очевидно, если хоть в одной из частей системы процесс необратим, то процесс в системе должен считаться необратимым и при этом

$$\Delta = \Sigma \Delta_k > 0.$$

Величина $\Delta = 0$ только в том случае, если все $\Delta_k = 0$, т. е. если во всех частях системы процесс обратим; в этом случае процесс во всей системе тоже обратим.

Из только что сказанного нужно сделать следующее заключение:

[18-Л]. Пусть различные части системы имеют неодинаковые температуры и термически разобщены, пусть температуры всех частей и объем всей системы поддерживаются неизменными. В такой системе:

а) необратимый процесс вызывает уменьшение свободной энергии F;

б) при обратимом процессе F не изменяется;

в) если она не находится в состоянии равновесия, то F уменьшается; по достижении свободной энергией минимума система придет в состояние равновесия[1].

Последний пункт [18-Л] и есть критерий равновесия системы, если температуры ее частей поддерживаются постоянными, а объем остается неизменным. Если свободная энергия достигла минимума, то вариация ее равна нулю. Следовательно, при равновесии такой системы

$$\delta F = 0. \qquad (18\text{-}27)$$

5°. Рассмотрим ту же задачу о равновесии, которая была разобрана в § 18-4,2° (фиг. 18-4), но воспользуемся не критерием (18-Е), а (18-27).

Итак, система A состоит из частей A_1 и A_2, отделенных непроницаемой идеально подвижной адиабатной диафрагмой; A_1 и A_2—системы, зависящие от трех параметров. Система A заключена в жесткую оболочку (так что объем V постоянен), проводящую тепло; температуры t_1 и t_2 частей A_1 и A_2 неодинаковы, но поддерживаются постоянными.

Установить условия равновесия этой системы.

Относя индексы 1 и 2 соответственно к частям A_1 и A_2, имеем по (18-18):

$$\delta F_1 = -S_1\delta t_1 - p_1\delta V_1; \quad \delta F_2 = -S_2\delta t_2 - p_2\delta V_2,$$

причем

$$\delta V_1 = -\delta V_2, \quad \text{так как} \quad V_1 + V_2 = V = \text{const}.$$

Положим

$$t_1 = \text{const}; \quad t_2 = \text{const};$$

тогда

$$\delta F_1 = -p_1\delta V_1; \quad \delta F_2 = -p_2\delta V_2$$

и

$$\delta F = -(p_2 - p_1)\,\delta V_2,$$

где F — свободная энергия всей системы.

Для равновесия по (18-27) необходимо, чтобы $\delta F = 0$ или, так как $\delta V_2 \neq 0$, $p_2 - p_1 = 0$.

Таким образом, согласно (18-27) наша система будет в равновесии, если $p_2 = p_1$ (независимо от значений t_1 и t_2 температуры).

Этот результат полностью совпадает с тем, который был получен в § 18-4,2°, при помощи критерия [18-Е].

6°. Разберем еще одну задачу, тоже исследованную уже в § 18-4,3° (фиг. 18-5).

Система A состоит из частей A_1 и A_2; A_1 — идеальный газ B, а A_2 представляет собой смесь идеальных газов B и C.

Части A_1 и A_2 отделены неподвижной диафрагмой, непроницаемой для C и вполне свободно пропускающей B. Температуры частей A_1 и A_2 одинаковы.

Определить, пользуясь критерием обратимости (18-27) состояние равновесия этой системы ($T_1 = T_2 = T$).

---

[1] (18-16) является частным случаем (18-26), а [18-З] и [18-И] — частными случаями [18-Л]. Условие устойчивого равновесия, изложенное в § 18-5, остается справедливым и здесь.

Обозначая индексами 1 и 2 величины, относящиеся соответственно к частям A_1 и A_2, а величины без индекса относя ко всей системе, имеем:

$$F_1 = U_1 - TS_1; \quad F_2 = U_2 - TS_2;$$
$$F = F_1 + F_2 = U_1 + U_2 - T(S_1 + S_2) = U - TS.$$

Здесь (см. § 18-4,3°) $S_2 = S_{2b} + S_c$, где S_{2b} и S_c — энтропии идеальных газов B и C в части A_2.

Так как внутренняя энергия идеального газа от плотности не зависит и вполне определяется массой и температурой, то изохорно-изотермический переход газа B из одной части в другую не изменяет U, и поэтому

$$d_{tv} F = -T d_t S_b.$$

Вместе с тем изохорно-изотермический переход B из одной части в другую должен быть и адиабатическим (но вообще неизэнтропическим).

При этом энтропия должна возрасти ($d_t S_b > 0$) и, следовательно, $d_{tv} F < 0$, как должно быть по (18-16) в случае всякого необратимого изохорно-изотермического процесса.

Отсюда с очевидностью вытекает, что состояние равновесия наступит, когда энтропия системы станет максимальной, а свободная энергия — минимальной. Из (18-21) и (18-22) следует, что равновесие наступит при $\frac{n_{1b}}{V_1} = \frac{n_{2b}}{V_2}$, когда плотность и давление газа B в обеих частях станут одинаковыми $\left(\text{объемная концентрация } \frac{n}{V} \text{ пропорциональна плотности}\right)$.

Здесь следует отметить, что, вообще говоря, из выражения

$$F = U - TS$$

вовсе не вытекает, что F достигает минимума, когда энтропия становится максимальной. Действительно, в общем случае $d_t F = d_t U - T d_t S$. Только в случае смеси идеальных газов, в которой химической реакции не происходит, $d_t U = 0$ и $d_t F = -T d_t S$, откуда и заключаем, что в таком изотермическом процессе F и S изменяются в противоположных направлениях, вследствие чего минимуму F соответствует максимум S.

18-6. КРИТЕРИИ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1°. Кроме изохорно-изотермических, весьма часто встречаются процессы изобарно-изотермические. При исследовании этих процессов удобно пользоваться признаком системы, именуемым термодинамическим потенциалом G.

Термодинамический потенциал G связан с U, S, V, T, p, H, F следующим образом:

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV \qquad (18\text{-}28)$$

Представим, что внешнее давление f равно давлению p системы, одинаковому во всех ее частях; тогда

$$DW_e = -\int f dV = -p dV.$$

Если еще предположить процесс изобарным ($p=\text{const}$), то

$$D_p W_e = -d(pV).$$

По (18-17) при всяком изотермическом процессе

$$d_t F = D_t W_e - \Delta.$$

Следовательно, в изобарно-изотермическом процессе

$$d_{tp} F = -d_{tp}(pV) - \Delta,$$

или

$$d_{tp}(F + pV) = -\Delta.$$

Согласно (18-28)

$$d_{tp} G = -\Delta. \qquad (18\text{-}29)$$

Так как по (18-13) $\Delta > 0$ в необратимых процессах и $\Delta = 0$, если процесс обратим, то смысл (18-29) таков:

[18-М]. Если система, давление и температура которой постоянны, не находится в равновесии, то в ней будет происходить необратимый (изобарно-изотермический) процесс, уменьшающий термодинамический потенциал системы. По достижении термодинамическим потенциалом минимума в системе станут возможными только обратимые процессы, т. е. система придет в состояние равновесия.

2°. Остановимся на свойствах термодинамического потенциала. Предположим, что, кроме внешнего давления, имеются другие силы, например силы поверхностного натяжения и т. п. Работу внешнего давления обозначим DW'_e, т. е. $DW'_e = -pdV$, а работу остальных внешних сил $-DW''_e$; тогда вся внешняя работа

$$DW_e = -pdV + DW''_e,$$

а при постоянном внешнем давлении, равном давлению системы,

$$D_p W'_e = -d(pV).$$

При $p=\text{const}$ и $t=\text{const}$ (18-17) дает:

$$d_{tp} F = -d_{tp}(pV) + DW''_e - \Delta,$$

или

$$d_{tp}(F + pV) = dW''_e - \Delta,$$

а по (18-28)

$$d_{tp} G = dW''_e - \Delta. \qquad (18\text{-}30)$$

Если, кроме давления, других внешних сил нет, то $DW'_e=0$ и (18-30) переходит в (18-29).

Это означает, что

[18-Н]. При постоянных давлении и температуре изменение термодинамического потенциала в обратимом процессе равно работе всех внешних сил, за исключением внешнего давления, а в необратимом процессе она меньше указанной работы.

В § 14-6 было показано, что при трех параметрах в обратимом процессе

$$dG=-Sdt+Vdp; \tag{18-31}$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_p=-S; \tag{18-32}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_t=+V. \tag{18-33}$$

3°. В системе, имеющей n частей, занимающих различные участки пространства,

$$G=\Sigma G_k=G_1+G_2+\ldots+G_n, \tag{18-34}$$

где G и G_k — термодинамические потенциалы всей системы и ее k-той части (в последующем все величины, относящиеся к k-той части, отмечены индексом k).

Пусть система состоит из n частей (1, 2, 3, ..., n), температуры которых неодинаковы ($t_1\neq t_2\neq\ldots\neq t_n$), а давления одинаковы ($p_1=p_2=\ldots=p_n$), сами же части термически разобщены; тогда при постоянстве температур всех частей согласно (18-25)

$$DQ=d_{t_1,\,t_2,\,\ldots,\,t_n,\,p}\,\Sigma T_k S_k-\Delta.$$

Внутренняя энергия системы

$$U=\Sigma U_k,$$

и если

$$f=p=\text{const},$$

то

$$DW_e=-d\Sigma(pV_k)=-d(pV).$$

При этом первое начало запишется так:

$$d_{t_1,\,t_2,\,\ldots,\,t_n,\,p}\,\Sigma U_k=d_{t_1,\,t_2,\,\ldots,\,t_n,\,p}\,\Sigma T_k S_k-\Delta-d_{t_1,\,t_2,\,\ldots,\,t_n,\,p}\,\Sigma pV_k,$$

или

$$d_{t_1, t_2, \ldots, t_n, p} \Sigma (U_k - T_k S_k + pV_k) = -\Delta,$$

т. е. по (18-28)

$$d_{t_1, t_2, \ldots, t_n, p} \Sigma G_k = -\Delta,$$

а по (18-34)

$$d_{t_1, t_2, \ldots, t_n, p} G = -\Delta. \qquad (18\text{-}35)$$

Из (18-35) следует:

[18-О]. Пусть различные части системы имеют одинаковое давление, неодинаковые температуры и термически разобщены; если давление и все температуры поддерживаются постоянными, то

а) необратимый процесс вызывает уменьшение термодинамического потенциала G системы;

б) в обратимом процессе G не изменяется;

в) если система не находится в равновесии, G уменьшается; по достижении термодинамическим потенциалом минимума система придет в равновесие.

Можно также вывести аналогичный критерий равновесия в системах, в которых давления в различных частях неодинаковы ($p_1 \neq p_2 \neq \ldots \neq p_n$), а температура одна и та же.

Этот критерий очень важен; его вывод аналогичен выводу предыдущего критерия и поэтому не приводится.

[18-П]. Пусть в термически однородной системе давления на ее различные части неодинаковы; если температура и все давления постоянны, то равновесие наступает при минимальном значении термодинамического потенциала.

Применения критерия [18-М] приведены в гл. 19. Применений же критериев [18-О] и [18-П] эта книга не содержит.

18-7. ЕЩЕ ОДИН ПРИЗНАК РАВНОВЕСИЯ

Различных критериев устойчивого равновесия очень много; здесь мы изложим еще только один из них.

Представим систему, все части которой имеют одну температуру.

Тогда по (18-12)

$$dU = TdS - \Delta + DW_e.$$

Если, кроме давления, других внешних сил нет, то

$$DW_e = -fdV.$$

Поэтому при

$$dS = 0 \text{ и } dV = 0$$
$$d_{sv}\, U = -\Delta. \tag{18-36}$$

Так как $\Delta \geqslant 0$, [18-36] показывает, что:

[18-Р]. а) При постоянных энтропии и объеме необратимый процесс вызывает уменьшение внутренней энергии системы.

б) Если при постоянных энтропии и объеме, уменьшаясь, внутренняя энергия достигнет минимума, то станут возможными только обратимые процессы.

Пункт „б" [18-Р] является критерием обратимости изохорно-изэнтропических процессов; в состоянии, описываемом в этом пункте, система должна находиться в равновесии.

18-8. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ КРИТЕРИЕВ РАВНОВЕСИЯ

Рассматривая систему (фиг. 18-4), состоящую из частей A_1 и A_2, отделенных непроницаемой для материи диафрагмой D, и систему (фиг. 18-5), в которой A_1 — газ B, A_2 — смесь газов B и C, а диафрагма D неподвижна, свободно пропускает газ B и вовсе непроницаема для C, мы видели, что критерии [18-Е] и [18-Л] приводят к одному состоянию равновесия.

Это положение является вполне общим: состояние равновесия одной и той же системы, устанавливаемое различными критериями, оказывается одним и тем же.

В этом можно убедиться, применив различные критерии равновесия к одной и той же системе.

Так, допустим, что речь идет о системе жидкость — пар. Считая систему термически изолированной, мы бы воспользовались критерием [18-Е] и пришли бы к результату: если температуры жидкости и пара одинаковы, давления в жидкости и паре одинаковы, а, кроме того, давление является определенной функцией температуры, то система будет в равновесии.

Считая объем постоянным, а температуры жидкости и пара одинаковыми и постоянными, мы бы должны были применить критерий [18-И] и получили бы: если, кроме заданного равенства температур жидкости и пара, будет одинаковым давление в жидкости и паре и, кроме того, давление будет определенной функцией температуры, система жидкость—пар окажется в равновесии.

Наконец, предполагая одинаковыми и постоянными температуры жидкости и пара и давления в жидкости и паре, нам следовало бы воспользоваться критерием [18-М], который привел бы нас к заключению, что если, кроме заданного ра-

венства температур и давлений, еще окажется, что давление — определенная функция температуры, то система жидкость — пар должна быть в равновесии.

Таким образом, каким бы из трех критериев ни воспользоваться, результат будет один.

Докажем, что так должно быть всегда. Для этого достаточно выявить то общее, что присуще всем этим критериям.

По (18-16), (18-29) и (18-36)

$$d_{vt}\, F \leqq -\Delta; \tag{18-37}$$

$$d_{pt}\, G \leqq -\Delta; \tag{18-38}$$

$$d_{vs}\, U \leqq -\Delta. \tag{18-39}$$

Считая, что температуры всех частей системы одинаковы, получим из (18-00): в термически изолированной системе

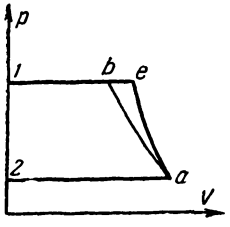
$$dS \leqq \frac{\Delta}{T} \tag{18-40}$$

При этом по свойству абсолютной температуры $T > 0$ всегда.

Кроме того, мы знаем по (18-13), что $\Delta \geqslant 0$ и знак $>$ относится к необратимым, а знак $=$ — к обратимым процессам.

Таким образом, из зависимостей (18-37) ÷ (18-40) следует, что процессы изохорно-изотермический, изобарно-изотермический, изохорно-изэнтропический и адиабатический (а также все другие процессы) будут необратимыми, если $\Delta > 0$; если же $\Delta = 0$, то все процессы обратимы.

Согласно [18-Б] критерии равновесия совпадают с критериями обратимости.



Фиг. 18-6.

Итак, [18-Е], [18-И], [18-М] и [18-Р] — различные выражения единого критерия равновесия: $\Delta = 0$, означающего, что состояния, в которых возможны обратимые процессы, являются равновесными.

ЗАДАЧИ

18-1. Внешняя работа за цикл *2ae12* компрессора (фиг. 18-6) равна $H_e - H_a$, когда *ae* — обратимая адиабата. Показать, что если *ab* — изотерма, то внешняя работа за цикл *2ab12* компрессора равна $G_b - G_a$.

18-2. Одно и то же повышение температуры (на Δt) осуществляется тремя различными обратимыми способами: адиабатным, изобарным и по ветви жидкости. В конце какого из этих процессов термодинамический потенциал жидкости имеет наименьшее значение? (Общее начало трех процессов — на ветви жидкости).

18-3. Обратимо-адиабатное увеличение температуры идеального газа от t' до t'' осуществляется при двух значениях энтропии: $S_1 = \text{const}$; $S_2 = \text{const}$. Этим двум процессам соответствуют приращения ΔG_1 и ΔG_2 термодинамического потенциала и ΔF_1 и ΔF_2 свободной энергии.

Исходя из определений функций G и F,

а) определить разность $\Delta G_2 - \Delta G_1$;

б) определить разность $\Delta F_2 - \Delta F_1$;

в) показать, что $\Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta F_2 - \Delta F_1$.

ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ

РАВНОВЕСИЕ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

19-1. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. Нашей ближайшей задачей является установление условий равновесия в смеси идеальных газов, могущих реагировать друг с другом. Однако, чтобы применить критерии равновесия, найденные в гл. 18, необходимо выразить свободную энергию и термодинамический потенциал смеси через свободные энергии и термодинамические потенциалы газов, участвующих в смеси.

Это можно сделать на основании двух следующих положений.

[19-А]. Внутренняя энергия смеси идеальных газов равна сумме внутренних энергий составляющих газов, каждый из которых имеет температуру смеси.

Обозначив внутреннюю энергию смеси через U, а внутренние энергии газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$ через $U_1, U_2, \ldots, U_k$; имеем по [19-А]:

$$U = U_1 + U_2 + \ldots + U_k = \sum_r U_r. \tag{19-1}$$

[19-Б]. Энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий составляющих газов, каждый из которых имеет температуру смеси и занимает объем, равный объему смеси.

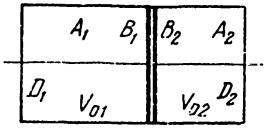
Различие в формулировке этих положений объясняется тем, что внутренняя энергия идеального газа от объема не зависит, энтропия же газа зависит от объема и температуры.

Положение [19-А] было доказано в § 6-9; теорема [19-Б] доказывается следующим образом.

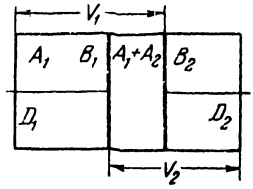
2°. Пусть (фиг. 19-1) левая часть цилиндра наполнена идеальным газом A_1, а правая — идеальным газом A_2.

Поршни B_1 и B_2, вплотную придвинутые друг к другу, отделяют газы друг от друга. Поршень B_1 вполне проницаем для газа A_1 и вовсе не пропускает A_2. Поршень B_2, наоборот, совершенно не пропускает газа A_1 и вполне проницаем для A_2. Ввиду этого B_1 испытывает только давление p_2 со стороны газа A_2, а B_2 — только давление p_1 со стороны газа A_1.

Если поршни раздвинуть (фиг. 19-2), то, очевидно, пространство между левой крышкой D_1 и поршнем B_1 будет занято только газом A_1, пространство между правой крышкой D_2 и поршнем B_2 — газом A_2, а между поршнями B_1 и B_2 будет смесь газов A_1 и A_2. Поэтому, когда поршни окажутся вплотную придвинутыми B_1 к крышке D_1, а B_2 — к D_2, система будет представлять однородную смесь газов A_1 и A_2, занимающую весь объем $V = V_{01} + V_{02}$ цилиндра (фиг. 19-1).



Фиг. 19-1.



Фиг. 19-2.

Пусть в начальном состоянии, когда газы отделены друг от друга, они имеют одинаковую температуру t, а их энтропии и объемы соответственно равны S_{01}, V_{01}; S_{02}, V_{02}. Энтропию системы отделенных друг от друга газов обозначим через S_0; $S_0 = S_{01} + S_{02}$. Предположим, что смесь газов имеет также температуру t и энтропия смеси равна S.

Очевидно,

$$S = S_0 + \Delta S, \tag{19-2}$$

где ΔS — приращение энтропии вследствие смешения; прирост энтропии ΔS не зависит от способа смешения и легко вычисляется, если процесс обратим.

Для этого необходимо, чтобы в течение всего процесса давление системы на каждый из поршней было равно внешнему давлению; поэтому, если внешние давления на поршни B_1 и B_2 равны соответственно f_1 и f_2, то

$$f_1 = p_2 = \frac{n_2 RT}{V_2}; \quad f_2 = p_1 = \frac{n_1 RT}{V_1},$$

где n_1 и n_2 — числа граммолей газов A_1 и A_2.

При смешении объемы V_1 и V_2 изменяются соответственно от V_{01} до V и от V_{02} до V, где $V = V_{01} + V_{02}$ — объем смеси.

Поэтому внешняя работа обратимого изотермического смешения газов A_1 и A_2 равна сумме работ при расширении каждого из газов до объема V:

$$W_e = -\left(n_1 RT \ln \frac{V}{V_{01}} + n_2 RT \ln \frac{V}{V_{02}} \right). \qquad (19\text{-}3)$$

Так как обратимое изотермическое смешение идеальных газов не вызывает изменения внутренней энергии смеси, то теплота смешения $Q = -W_e$ и приращение энтропии, вызванное обратимым изотермическим смешением

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{W_e}{T} = n_1 R \ln \frac{V}{V_{01}} + n_2 R \ln \frac{V}{V_{02}}. \qquad (19\text{-}3')$$

Как было показано в (14-38) и (14-65)

$$S_{01} = n_1 \left[R \ln \frac{V_{01}}{n_1} + \varphi_1(t) \right]; \quad S_{02} = n_2 \left[R \ln \frac{V_{02}}{n_2} + \varphi_2(t) \right]. \qquad (19\text{-}4)$$

Следовательно, по (19-2)

$$S = n_1 \left[R \ln \frac{V_{01}}{n_1} + \varphi_1(t) \right] + n_1 R \ln \frac{V}{V_{01}} + n_2 \left[R \ln \frac{V_{02}}{n_2} + \varphi_2(t) \right] + n_2 R \ln \frac{V}{V_{02}},$$

или

$$S = n_1 \left[R \ln \frac{V}{n_1} + \varphi_1(t) \right] + n_2 \left[R \ln \frac{V}{n_2} + \varphi_2(t) \right] \qquad (19\text{-}5)$$

Выражения в скобках правой части (19-5) представляют соответственно энтропию граммоля газа A_1, занимающего объем V смеси при температуре t, и энтропию граммоля газа A_2, занимающего объем V смеси при той же температуре.

Таким образом, мы доказали правильность положения [19-Б].

3°. Здесь следует сделать несколько замечаний.

Пусть газы A_1 и A_2 перед смешением имеют одинаковую температуру t и одинаковое давление p. Тогда при условии, что $V = V_{01} + V_{02}$, изотермическое смешение не изменяет ни объема, ни давления, ни температуры системы; изменяется только состав: химически неоднородная система двух отдельных газов становится после смешения химически однородной. Этому переходу из химически неоднородного состояния в химически однородное соответствует увеличение на ΔS.

Предположим, что A_1 и A_2 — различные количества одного и того же газа. Тогда, вследствие того что $V = V_{01} + V_{02}$ и вследствие равенства давлений и температур двух количеств газа, смешение не вызовет никаких изменений; в частности, до

и после смешения система будет вполне однородной. Из этого вытекает, что такое смешение газа не должно вызвать изменения энтропии: в (19-2) теперь должно быть: $\Delta S = 0$.

К этому результату можно также прийти из следующих соображений.

В приведенном в п. 2° выводе весьма существенно то, что каждый из поршней B_1 и B_2 проницаем для одного из газов. Только при этом условии обратимое изотермическое смешение сопровождается внешней работой W_e (19-3).

Если A_1 и A_2 — различные количества одного газа, то поршень, проницаемый для A_1, будет проницаем и для A_2; а в таком случае и при наличии поршней смешение будет происходить так, как если бы поршни вовсе отсутствовали; внешняя работа окажется равной нулю: вместо (19-3) будет: $W_e = 0$.

Следует добавить, что если до смешения давления были одинаковы, а конечный объем равен сумме начальных (т. е. $V = V_{01} + V_{02}$), то нет такого способа смешения, которое сопровождалось бы внешней работой, отличной от нуля.

А из (19-3) следует, что $\Delta S = 0$ при $W_e = 0$.

Таким образом, (19-5) и [19-Б] справедливы только тогда, если A_1 и A_2 — различные идеальные газы.

Можно вывести совершенно общую формулу, выражающую энтропию смеси идеальных газов, однако такая формула не представляет интереса для наших целей.

Интересно отметить, что, рассматривая два одинаковых газа как частный случай двух различных газов и забывая, что в этом частном случае W_e не выражается формулой (19-3), а равно нулю, мы приходим к нелепому заключению, будто бы смешение различных количеств одного и того же газа (при одинаковых давлениях и температурах до смешения) должно сопровождаться увеличением энтропии.

Это противоречащее действительности заключение называется парадоксом Гиббса.

19-2. ЭНТАЛЬПИЯ, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1°. Мы уже знаем (см. § 6-10), что энтальпия смеси идеальных газов равна сумме энтальпий составляющих газов. Если H_r энтальпия газа A_r, то $H_r = n_r h_r$, где n_r — число граммолей, а h_r — энтальпия граммоля A_r. Энтальпия смеси k идеальных газов равна

$$\left.\begin{aligned} &H = \Sigma H_r = H_1 + H_2 + \ldots + H_k, \\ \text{или}\quad &H = \Sigma n_r h_r = n_1 h_1 + n_2 h_2 + \ldots + n_k h_k. \end{aligned}\right\} \qquad (19\text{-}6)$$

2° Пусть U_r, S_r, F_r — соответственно внутренняя энергия, энтропия и свободная энергия n_r граммолей идеального газа A_r, а U, S, F — те же величины для смеси идеальных газов A_1, A_2, ..., A_k; T — температура.

Имеем:

$$U_r = n_r u_r;\ S_r = n_r s_r;\ F_r = n_r f_r;$$
$$f_r = u_r - Ts_r;\ F_r = U_r - TS_r. \tag{19-7}$$
$$U = \Sigma U_r = U_1 + U_2 + \ldots + U_k, \tag{19-8}$$

а

$$S = \Sigma S_r = S_1 + S_2 + \ldots + S_k. \tag{19-9}$$

Так как по определению $F = U - TS$, то согласно (19-8) и (19-9)

$$\left.\begin{aligned} F &= \Sigma U_r - T\Sigma S_r, \\ \text{или} \qquad F &= \Sigma F_r. \end{aligned}\right\} \tag{19-10}$$

3°. Обозначим через g_r, G_r и G соответственно термодинамические потенциалы граммоля газа A_r, всего газа A_r и смеси идеальных газов A_1, A_2,..., A_k:

$$G_r = n_r g_r;\ g_r = h_r - Ts_r;\ G_r = H_r - TS_r. \tag{19-11}$$

По определению $G = H - TS$ или по (19-6) и (19-9)

$$\left.\begin{aligned} G &= \Sigma H_r - T\Sigma S_r; \\ G &= \Sigma(H_r - TS_r). \end{aligned}\right\} \tag{19-12}$$

(19-10) и (19-12) могут быть прочитаны так:

[19-В]. Свободная энергия смеси идеальных газов равна сумме свободных энергий составляющих газов.

[19-Г]. Термодинамический потенциал смеси идеальных газов равен сумме термодинамических потенциалов составляющих газов.

4°. Следует обратить внимание на одно весьма существенное обстоятельство. Когда система состоит из частей, заполняющих различные участки пространства (как например, жидкость и пар в системе жидкость — пар), объем всей системы равен сумме объемов частей, внутренняя энергия всей системы равна сумме внутренних энергий отдельных частей; то же относится к энтропии, энтальпии, свободной энергии и термодинамическому потенциалу.

Если же система представляет однородную смесь, все составляющие которой занимают один участок пространства,

один объем (как например, молекулы воды и эфира в смеси, образованной водой и эфиром), то вообще говоря, внутренняя энергия смеси не равна сумме внутренних энергий тел, образующих смесь, энтропия смеси не равна сумме энтропий и т. д.

Единственное исключение составляет смесь идеальных газов, в которой $U = \Sigma U_r$; $S = \Sigma S_r$ и т. д.

19-3. УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ И НЕКОТОРЫЕ ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

1°. В теории равновесия, как мы ниже увидим, приходится пользоваться некоторыми частными производными, выражения которых зависят от уравнения реакции.

Приводим несколько примеров таких уравнений

$$3O_2 = 2O_3$$

(O_2 — обыкновенный кислород; O_3 — озон);

$$3H_2 + 1N_2 = 2NH_3.$$

В общем же виде уравнения реакции таковы:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 = \alpha_3 A_3; \tag{19-13}$$

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 = \alpha_3 A_3 + \alpha_4 A_4 \tag{19-14}$$

и т. д.

Читаются эти реакции так: α_1 молекул газа A_1, соединяясь с α_2 молекулами газа A_2 дают α_3 молекул газа A_3. (Согласно приведенному выше примеру, если A_1, A_2 и A_3 — водород, азот и аммиак, то $\alpha_1 = 3$; $\alpha_2 = 1$; $\alpha_3 = 2$.)

Если условиться считать числа α_1, α_2... отрицательными для исчезающих молекул (т. е. для молекул, вступающих в реакции) и положительными для появляющихся молекул (т. е. для молекул — продуктов реакции), то уравнения (19-13) и (19-14) примут вид:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 = 0; \tag{19-15}$$

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 + \alpha_4 A_4 = 0. \tag{19-16}$$

Например, если в результате реакции количество аммиака увеличивается, а количества водорода и азота уменьшаются, то уравнение реакции запишется так:

$$-3H_2 - 1N_2 + 2NH_3 = 0.$$

Для определенности выведем нужные для дальнейшего производные, имея в виду уравнение реакции (19-15). Полученные выражения очень легко обобщить на случаи любого уравнения.

2°. Пусть смесь образована идеальными газами A_1, A_2,..., A_r,..., A_k и между газами A_1 и A_2 возможна реакция по уравнению

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 = 0, \tag{19-15}$$

приводящая к образованию A_3 ($\alpha_1 < 0$; $\alpha_2 < 0$; $\alpha_3 > 0$).

Газы, входящие в уравнение (19-15), назовем активными, и все остальные (A_4, A_5,.... A_k) — нейтральными.

Пусть числа граммолей газа A_r до и после реакции будут n_r и n_r'; приращение числа граммолей газа A_r, вызванное реакцией,

$$\Delta n_r = n_r' - n_r.$$

Согласно (19-15) α_1 граммолей A_1, соединяясь с α_2 граммолями A_2, дают α_3 граммолей A_3; или α_3 граммолей A_3, разлагаясь, дают α_1 граммолей A_1 и α_2 граммолей A_2; поэтому, если $\Delta n_1 = \alpha_1$, то $\Delta n_2 = \alpha_2$; $\Delta n_3 = \alpha_3$, а $\Delta n_4 = 0$; $\Delta n_5 = 0$...

Вообще же Δn_1 пропорционально α_1; Δn_2 пропорционально α_2 и т. д., так что, если $\Delta n_1 = \lambda\alpha_1$, то $\Delta n_2 = \lambda\alpha_2$; $\Delta n_3 = \lambda\alpha_3$, где коэффициент пропорциональности λ может быть положительным или отрицательным числом.

Таким образом, отношения

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n_3} = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}; \quad \frac{\Delta n_2}{\Delta n_3}$$

вовсе не зависят от λ.

Если в реакцию вступают бесконечно малые числа граммолей, то аналогично предыдущему

$$\left.\begin{aligned} dn_1 = \alpha_1 d\lambda;\ dn_2 = \alpha_2 d\lambda;\ dn_3 = \alpha_3 d\lambda;\\ dn_4 = dn_5 = \ldots = dn_k = 0 \end{aligned}\right\} \tag{19-17}$$

и

$$\frac{dn_1}{dn_3} = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}; \quad \frac{dn_2}{dn_3} = \frac{\alpha_2}{\alpha_3}; \quad \frac{dn_3}{dn_3} = \frac{\alpha_3}{\alpha_3}. \tag{19-18}$$

Все же остальные отношения

$$\frac{dn_4}{dn_3} = \frac{dn_5}{dn_3} = \ldots = \frac{dn_k}{dn_3} = 0, \tag{19-19}$$

так как нейтральные газы A_4, A_5, A_k в реакции не участвуют.

Общее число граммолей в смеси

$$n = \Sigma n_r = n_1 + n_2 + \ldots + n_k;$$

поэтому согласно (19-18) и (19-19)

$$\frac{dn}{dn_3} = \frac{\Sigma dn_r}{dn_3} = \frac{\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3}{\alpha_3} = \frac{\alpha}{\alpha_3}, \qquad (19\text{-}20)$$

где $\alpha = \Sigma\alpha_r$, т. е. α равно сумме всех α_r, участвующих в уравнении реакции.

В случаях, когда $\alpha = 0, \frac{dn}{dn_3} = 0$, т. е. реакция не вызывает изменения общего числа граммолей в смеси газов. Пример:

$$-1H_2 - 1J_2 + 2HJ = 0;$$

здесь

$$\alpha_1 = -1;\ \alpha_2 = -1;\ \alpha_3 = +2;\ \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0.$$

В общем случае $\alpha \neq 0$; например, в реакции

$$-2CO - 1O_2 + 2CO_2 = 0;$$

$$\alpha_1 = -2;\ \alpha_2 = -1;\ \alpha_3 = +2;\ \alpha = -1;\ \frac{dn}{dn_3} = -\frac{1}{2}.$$

Следует обратить внимание на то, что числа α_1, α_2, α_3..., вполне определяются химической природой реагирующих газов и продуктов реакции и совершенно не зависят от чисел граммолей этих газов в смеси. Из (19-18) и (19-20) следует, что производные $\frac{dn_1}{dn_3}$, $\frac{dn_2}{dn_3}$, $\frac{dn}{dn_3}$ вполне определяются числами α_1, α_2, α_3... и тоже совершенно не зависят от n_1, n_2, n_3,..., n.

3°. Перейдем к установлению других производных:

Если p и V — давление и объем смеси идеальных газов, то

$$pV = nRT$$

(n — общее число граммолей в смеси).

Отсюда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{t,\,p} = \frac{RT}{p} = \frac{V}{n},$$

ввиду того что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_3}\right)_{t,\,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{t,\,p} \frac{dn}{dn_3},$$

и из (19-18) получаем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_3}\right)_{t,\,p} = \frac{RT}{p}\,\frac{\alpha}{\alpha_3} = \frac{V}{n}\,\frac{\alpha}{\alpha_3}. \qquad (19\text{-}21)$$

Согласно (19-1)

$$U = \Sigma U_r = \Sigma n_r u_r,$$

причем u_r — внутренняя энергия граммоля газа — зависит только от природы газа и температуры. Поэтому

$$\left(\frac{\partial U_r}{\partial n_r}\right)_t = \left(\frac{\partial (n_r u_r)}{\partial n_r}\right)_t = u_r;$$

$$\left(\frac{\partial U_r}{\partial n_3}\right)_t = \left(\frac{\partial U_r}{\partial u_r}\right)_t \frac{du_r}{dn_3} = u_r \frac{dn_r}{dn_3};$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_3}\right)_t = \left(\frac{\partial \Sigma U_r}{\partial n_3}\right)_t = \sum \left(\frac{\partial U_r}{\partial n_3}\right)_t = \Sigma u_r \frac{dn_r}{dn_3} \qquad (19\text{-}22)$$

Так как в случае смеси идеальных газов U не зависит от V, то согласно (6-46)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_3}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial n_3}\right)_{t,\,v} = L_v, \qquad (19\text{-}23)$$

где L_v — скрытая теплота (изотермического) образования граммоля газа A_3 по уравнению реакции (19-15). Соотношения (19-18), (19-19), (19-22) и (19-23) дают:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_3}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial n_3}\right)_{t,\,v} = L_v = \frac{\alpha_1 u_1 + \alpha_2 u_2 + \alpha_3 u_3}{\alpha_3}. \qquad (19\text{-}24)$$

Отсюда вытекает, что скрытая теплота изохорно-изотермического образования газа A_3 зависит только от температуры. Мы вскоре увидим, что при $t = \text{const}$ и $V = \text{const}$ обратимость реакции зависит только от чисел граммолей n_1, n_2, ... n_k в смеси. Эти числа вовсе не входят в уравнение (19-24): следовательно, скрытая теплота L_v изохорно-изотермической реакции не зависит от того, обратима эта реакция или нет.

Так как энтальпия смеси идеальных газов не зависит от давления (10-21), то

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_3}\right)_t = \left(\frac{\partial H}{\partial n_3}\right)_{t,\,p}$$

С другой стороны, по § 6-10 $\left(\frac{\partial H}{\partial n_3}\right)_{t,\,p} = L_p$ — скрытой теплоте изобарно-изотермической реакции.

Таким образом, аналогично (19-24) получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_3}\right)_t = \left(\frac{\partial H}{\partial n_3}\right)_{t,\,p} = L_p = \frac{\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2 + \alpha_3 h_3}{\alpha_3} \qquad (19\text{-}25)$$

Так как h_1, h_2, h_3 — функции только температуры (и природы газов A_1, A_2, A_3), из (19-25) следует, что скрытая теп-

лота изобарно-изотермического образования газа A_3 из A_1 и A_2 зависит только от температуры.

4°. Чтобы определить частную производную $\left(\frac{\partial S}{\partial n_3}\right)_{t,v}$ энтропии по числу n_3 граммолей A_3, вспомним, что по (14-38)

$$s_r = R\ln\frac{V}{n_r} + \varphi_r(t) = R\ln V - R\ln n_r + \varphi_r(t). \qquad (19\text{-}26)$$

Таким образом, s_r зависит от V, n_r и t:

$$\left(\frac{\partial s_r}{\partial n_r}\right)_{t,v} = -\frac{R}{n_r}; \quad \left(\frac{\partial (n_r s_r)}{\partial n_r}\right)_{t,v} = s_r - R.$$

По (19-18)

$$\left(\frac{\partial (n_r s_r)}{\partial n_3}\right)_{t,v} = \left(\frac{\partial (n_r s_r)}{\partial n_r}\right)_{t,v}\frac{dn_r}{dn_3} = (s_r - R)\frac{\alpha_r}{\alpha_3}.$$

Согласно [19-Б]

$$S = \Sigma S_r = \Sigma n_r s_r.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_3}\right)_{t,v} = \left(\frac{\partial \Sigma n_r s_r}{\partial n_3}\right)_{t,v} = \sum\frac{(s_r - R)\alpha_r}{\alpha_3} = \frac{s_1\alpha_1 + s_2\alpha_2 + s_3\alpha_3 - \alpha R}{\alpha_3}, \qquad (19\text{-}27)$$

так как по (19-19)

$$\frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \frac{dn_4}{dn_3} = 0; \quad \frac{\alpha_5}{\alpha_3} = \frac{dn_5}{dn_3} = 0.$$

Заменим в (19-26) V давлением $p\left(V = \frac{nRT}{p}\right)$; тогда

$$s_r = R\ln\frac{nRT}{pn_r} + \varphi_r(t) = R\ln n + R\ln RT - R\ln p - R\ln n_r + \varphi_r(t);$$

$$\left(\frac{\partial s_r}{\partial n_3}\right)_{t,p} = \frac{R}{n}\frac{dn}{dn_3} - \frac{R}{n_r}\frac{dn_r}{dn_3},$$

или по (19-18) и (19-20)

$$\left(\frac{\partial s_r}{\partial n_3}\right)_{t,p} = \frac{R}{n}\frac{\alpha}{\alpha_3} - \frac{R}{n_r}\frac{\alpha_r}{\alpha_3}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial (n_r s_r)}{\partial n_3}\right)_{t,p} = s_r\frac{\alpha_r}{\alpha_3} + \frac{Rn_r\alpha}{n\alpha_3} - R\frac{\alpha_r}{\alpha_3}$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_3}\right)_{t,p} = \left(\frac{\partial \Sigma n_r s_r}{\partial n_3}\right)_{t,p} = \frac{s_1\alpha_1 + s_2\alpha_2 + s_3\alpha_3}{\alpha_3}, \qquad (19\text{-}28)$$

ввиду того, что

$$\sum \frac{Rn_r\alpha}{n\alpha_3} = \frac{R\alpha}{n\alpha_3}\Sigma n_r = \frac{R\alpha}{\alpha_3}$$

и

$$\sum \frac{R\alpha_r}{\alpha_3} = \frac{R}{\alpha_3}\Sigma\alpha_r = \frac{R\alpha}{\alpha_3}.$$

5°. Так как $F = U - TS$ и $G = H - TS$, то, пользуясь (19-24) и (19-27), можно определить $\left(\frac{\partial F}{\partial n_3}\right)_{t,\,v}$, а пользуясь (19-25) и (19-13)—производную $\left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{t,\,p}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_3}\right)_{t,\,v} = \frac{\sum_1^3 [\alpha_r u_r - T\alpha_r (s_r - R)]}{\alpha_3} = \frac{\sum_1^3 \alpha_r (u_r - Ts_r + RT)}{\alpha_3},$$

или

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_3}\right)_{t,\,v} = \frac{\sum_1^3 \alpha_r g_r}{\alpha_3} = \frac{\alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 + \alpha_3 g_3}{\alpha_3}, \qquad (19\text{-}29)$$

где $g_r = u_r - Ts_r + RT$ — термодинамический потенциал грамм-моля газа A_r.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{t,\,p} = \frac{\sum_1^3 (\alpha_r h_r - T\alpha_r s_r)}{\alpha_3} = \frac{\sum_1^3 \alpha_r g_r}{\alpha_3} = \frac{\alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 + \alpha_3 g_3}{\alpha_3}. \qquad (19\text{-}30)$$

Мы видим, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_3}\right)_{t,\,v} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{t,\,p} \qquad (19\text{-}31)$$

6°. При рассмотрении уравнения равновесия смеси идеальных газов нам понадобятся еще некоторые производные.

По § 14-5 и 10-2 теплоемкость c_v граммоля идеального газа можно выразить так: $c_v = \frac{du}{dt} = T\left(\frac{ds}{dt}\right)_v$, или по (19-26)

$$c_v = T\frac{d\varphi(t)}{dt}$$

Таким образом, отмечая индексом r величины, относящиеся к идеальному газу A_r, имеем:

$$c_{vr} = T\frac{d\varphi_r(t)}{dt}$$

Отсюда

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d\Sigma\alpha_r u_r}{dt} = \Sigma\alpha_r\frac{du_r}{dt} = \Sigma\alpha_r c_{vr} = T\Sigma\alpha_r\frac{d\varphi_r(t)}{dt},$$

или

$$\frac{d\Sigma\alpha_r u_r}{dt} = T\frac{d\Sigma\alpha_r\varphi_r(t)}{dt},$$

ввиду того, что α_r не зависит от t.

Но по (19-24) $\Sigma\alpha_r u_r = \alpha_3 L_v$. Так как L_v зависит только от t, то $\left(\frac{\partial L_v}{\partial t}\right)_v = \frac{dL_v}{dt}$, и мы можем написать:

$$T\frac{d\Sigma\alpha_r\varphi_r(t)}{dt} = \alpha_3\frac{dL_v}{dt} = \alpha_3\left(\frac{\partial L_v}{\partial t}\right)_v \qquad (19\text{-}32)$$

Разделив обе части на T и умножив на dt, имеем:

$$d\Sigma\alpha_r\varphi_r(t) = \alpha_3\frac{dL_v}{T}. \qquad (19\text{-}33)$$

Но $d\left(\frac{L_v}{T}\right) = \frac{dL_v}{T} - \frac{L_v}{T^2}dt$; поэтому $\frac{dL_v}{T} = d\left(\frac{L_v}{T}\right) + \frac{L_v}{T^2}dt$.

Таким образом, интегрирование (19-33) приводит к результату

$$\Sigma\alpha_r\varphi_r(t) = \alpha_3\frac{L_v}{T} + \alpha_3\int\frac{L_v}{T^2}dt + D, \qquad (19\text{-}34)$$

где D — константа интегрирования.

19-4. УРАВНЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Внутренняя энергия граммоля каждого газа зависит только от температуры, а энтропия граммоля каждого газа — от температуры, объема и числа граммолей, изменения же чисел граммолей при реакции вполне определяются изменениями n_3 [см. (19-18) и (19-20)]; ввиду этого изохорно-изотермические изменения свободной энергии тоже вполне определяются изменениями n_3, т. е.

$$d_{tv}F = \left(\frac{\partial F}{\partial n_3}\right)_{tv}dn_3,$$

или по (19-29), заменив дифференциалы вариациями, получаем

$$\left.\begin{aligned} \delta_{tv}F &= \left(\frac{\alpha_1 g_1+\alpha_2 g_2+\alpha_3 g_3}{\alpha_3}\right)\delta n_3. \\ \text{Таким же образом}\qquad \\ \delta_{t,\,p}G &= \left(\frac{\alpha_1 g_1+\alpha_2 g_2+\alpha_3 g_3}{\alpha_3}\right)\delta n_3. \end{aligned}\right\} \quad (19\text{-}35)$$

Согласно изложенному в гл. 18 условия равновесия состоят в том, что

$$\delta_{tv}F=0 \text{ и } \delta_{tp}G=0$$

при любых δn_3.

Следовательно, из (19-35) вытекает:

[19-Д]. Смесь идеальных газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$, в которой возможна реакция по уравнению $\alpha_1 A_1+\alpha_2 A_2+\alpha_3 A_3=0$, будет в равновесии, если $\alpha_1 g_1+\alpha_2 g_2+\alpha_3 g_3=0$.

Бросается в глаза, что это уравнение равновесия получается непосредственно из уравнения реакции, если в последнем наименования газов (A_1, A_2, A_3) заменить их молярными термодинамическими потенциалами.

Поэтому ясно, что уравнению реакции

$$\alpha_1 A_1+\alpha_2 A_2+\ldots+\alpha_\nu A_\nu=0$$

соответствует уравнение равновесия смеси идеальных газов:

$$\alpha_1 g_1+\alpha_2 g_2+\ldots+\alpha_\nu g_\nu=0, \quad (19\text{-}36)$$

в котором (как и в уравнении реакции) коэффициенты α_r отрицательны для исчезающих (вступающих в реакцию) газов и положительны для появляющихся газов (продуктов реакции).

2°. Термодинамические потенциалы g_r, входящие в (19-36), выражаются формулой

$$g_r=u_r-Ts_r+RT.$$

Внеся выражения для энтропии (19-26), получим:

$$g_r=u_r+RT-T\varphi_r(t)-RT\ln V+RT\ln n_r. \quad (19\text{-}37)$$

Сумма $u_r+RT-T\varphi_r(t)$ зависит только от температуры; обозначив ее для краткости ω_r, т. е. положив

$$u_r+RT-T\varphi_r(t)=\omega_r, \quad (19\text{-}38)$$

имеем:

$$g_r=\omega_r-RT\ln V+RT\ln n_r \quad (19\text{-}39)$$

Из (19-39) видно, что молярный термодинамический потенциал идеального газа A_r зависит от числа n_r граммолей этого газа, а также от объема и температуры смеси. В уравнение равновесия (19-36) входят только термодинамические потенциалы газов, участвующих в реакции. Числа граммолей нейтральных газов вовсе не содержатся в уравнении равновесия. Отсюда следует заключить, что

[19-Е]. Наличие нейтральных газов в любом количестве нисколько не влияет на равновесие смеси идеальных газов при постоянном объеме.

3°. Чтобы выяснить влияние температуры, объема смеси и чисел граммолей активных газов, напишем уравнение (19-36) в развернутом виде, воспользовавшись для g_r выражениями (19-39).

Внеся (19-39) в (19-36), получим:

$$\alpha_1\omega_1+\alpha_2\omega_2+\ldots+\alpha_\nu\omega_\nu-RT(\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_\nu)\ln V+$$
$$+RT(\alpha_1\ln n_1+\alpha_2\ln n_2+\ldots+\alpha_\nu\ln n_\nu)=0. \qquad (19\text{-}40)$$

В (19-40) положим, как и раньше,

$$\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_\nu=\Sigma\alpha_r=\alpha;$$

тогда

$$RT(\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_\nu)\ln V=RT\alpha\ln V. \qquad (19\text{-}41)$$

Кроме того,

$$\alpha_1\ln n_1+\alpha_2\ln n_2+\ldots+\alpha_\nu\ln n_\nu=\ln n_1^{\alpha_1}n_2^{\alpha_2}\ldots n_\nu^{\alpha_\nu};$$

для краткости введем обозначение

$$K_n=n_1^{\alpha_1}n_2^{\alpha_2}\ldots n_\nu^{\alpha_\nu}; \qquad (19\text{-}42)$$

следовательно,

$$\alpha_1\ln n_1+\alpha_2\ln n_2+\ldots+\alpha_\nu\ln n_\nu=\ln K_n. \qquad (19\text{-}43)$$

Наконец, положим

$$\alpha_1\omega_1+\alpha_2\omega_2+\ldots+\alpha_\nu\omega_\nu=\omega. \qquad (19\text{-}44)$$

При этих обозначениях (19-40) перепишется—после деления на RT— так:

$$\ln K_n=-\frac{\omega}{RT}+\alpha\ln V. \qquad (19\text{-}45)$$

Когда числа $n_1, n_2, \ldots, n_\nu$ граммолей соответствуют состоянию равновесия, K_n или $\ln K_n$ называются константой равновесия.

В правой части (19-45) $\frac{\omega}{RT}$ зависит только от температуры и чисел α_r; $\alpha \ln V$ зависит только от объема и чисел α_r.

Таким образом, из (19-45) следует:

[19-Ж]. Константа равновесия, т. е. произведение $n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \ldots n_\nu^{\alpha_\nu}$ в состоянии равновесия смеси идеальных газов, зависит только от объема, температуры и чисел α_r.

Пусть газы A_1, $A_2, \ldots A_k$, между которыми возможна реакция по уравнению

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_\nu A_\nu,$$

образуют две различные смеси. В одной из смесей числа граммолей этих газов n_1, n_2, n_k, а в другой N_1, $N_2, \ldots, N_k$.

Константы равновесия этих смесей будут:

$$K_n = n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \ldots n_\nu^{\alpha_\nu} \text{ и } K_N = N_1^{\alpha_1} N_2^{\alpha_2} \ldots N_\nu^{\alpha_\nu}$$

Если температуры этих смесей одинаковы и объемы смесей равны, то на основании [19-Ж] должны быть также равны K_n и K_N. Очевидно, вместо того, чтобы рассматривать смеси одних и тех же газов в двух сосудах одинаковых объема и температуры, можно при постоянных объеме и температуре вносить или удалять некоторые количества активных газов. Мы сначала рассмотрим простые примеры.

Пусть система, состоящая из кислорода A_1, озона A_2 и других нейтральных газов, находится в равновесии. Так как уравнение этой реакции

$$-3O_2 + 2O_3 = 0, \text{ т. е. } \alpha_1 = -3;\ \alpha_2 = +2,$$

то по (19-36) при равновесии $-3g_1 + 2g_2 = 0$ и

$$K_n = n_1^{-3} n_2^2, \text{ или } K_n = \frac{n_2^2}{n_1^3}$$

Внесем, не изменяя объема и температуры, новое количество Δn_1 кислорода. В первый момент число граммолей кислорода станет $n_1 + \Delta n_1$; если бы внесение нового количества кислорода не вызывало реакции, то константа равновесия стала бы $K_n' = \frac{n_2^2}{(n_1 + \Delta n_1)^3}$ (т. е. уменьшилась бы).

Но так как объем и температура смеси неизменны, то и константа равновесия не должна изменяться согласно (19-45). Это возможно только в том случае, если часть внесенного кислорода превратится в озон.

Пусть из Δn_1 граммолей внесенного кислорода $\Delta' n_1$ превратились в озон, т. е. первоначальное число граммолей озона увеличится на $\Delta n_2 = \frac{2}{3}\Delta' n_1$, и всего озона будет $n_2 + \Delta n_2$, а кислорода $n_1 + \Delta'' n_1$ граммолей, где $\Delta'' n_1 = \Delta n_1 - \Delta' n_1$.

Равновесие, нарушенное внесением Δn_1 граммолей кислорода, восстановится только тогда, когда Δn_2 и $\Delta'' n_1$ будут удовлетворять равенству

$$K_n = \frac{n_2^2}{n_1^3} = \frac{(n_2 + \Delta n_2)^2}{(n_1 + \Delta'' n_1)^3}.$$

Очевидно, то же случится, если при $V = \text{const}$ и $t = \text{const}$ внести некоторое количество озона: равновесие нарушится и начнется реакция превращения озона в кислород до тех пор, пока количества n_2' и n_1' озона и кислорода не удовлетворят условию

$$K_n = \frac{n_2^2}{n_1^3} = \frac{(n_2')^2}{(n_1')^3}.$$

Теперь перейдем к другому примеру. Допустим уравнение реакции будет:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 = 0.$$

Так, например,

$$-2CO - 1O_2 + 2CO_2 = 0 \text{ или } -1H_2 - 1J_2 + 2HJ = 0.$$

Имеем:

$K_n = n_1^{-2} n_2^{-1} n_3^2$ для системы газов CO, O_2, CO_2;

$K_n = n_1^{-1} n_2^{-1} n_3^2$ для системы H_2, J_2, HJ.

Остановимся на системе H_2, J_2, HJ.

Внесение нового количества одного из газов, например H_2 или HJ, согласно предыдущему нарушит равновесие. Одновременное внесение новых количеств H_2 и HJ тоже вообще нарушит равновесие и вызовет реакцию, но в этом случае можно так подобрать числа вносимых граммолей H_2 и HJ, чтобы внесение этих количеств газов не вызвало реакции и число граммолей J_2 осталось неизменным. Действительно, пусть непосредственно после внесения новых количеств H_2 и HJ их числа граммолей в смеси стали $\sigma_1 n_1$ (вместо n_1) и $\sigma_3 n_3$ (вместо n_3); теперь при условии, что реакции не произойдет и n_2 не изменится, константа равновесия будет:

$$K_n' = (\sigma_1 n_1)^{-1} n_2^{-1} (\sigma_3 n_3)^2.$$

Но при $V=\text{const}$ и $t=\text{const}$ $K_n = K_n'$, откуда получаем:

$$(\sigma_1 n_1)^{-1}(\sigma_3 n_3)^2 = n_1^{-1} n_3^2,$$

или $\sigma_3^2 = \sigma_1$. Так, если удвоить массу HJ ($\sigma_3 = 2$), то масса H_2 должна быть учетверена ($\sigma_1 = \sigma_3^2 = 4$), для того чтобы эти изменения масс H_2 и HJ не вызвали реакции.

Можно ли изохорно-изотермическим способом так изменить массы H_2 и J_2, чтобы эти изменения не отразились на числе граммолей HJ? Чтобы ответить на этот вопрос, предположим, что после внесения новых количеств H_2 и J_2 их числа граммолей будут: $n_1' = \sigma_1 n_1$ и $n_2' = \sigma_2 n_2$, а число граммолей HJ $n_3' = n_3$. Тогда константа равновесия

$$K_n' = (n_1')^{-1}(n_2')^{-1}(n_3')^2 = (\sigma_1 n_1)^{-1}(\sigma_2 n_2)^{-1} n_3^2.$$

Но так как $K_n' = K_n$, то $\sigma_1^{-1}\sigma_2^{-1} = 1$, или

$$\sigma_1\sigma_2 = 1; \quad \sigma_2 = \frac{1}{\sigma_1}$$

Это означает, что если массу H_2 увеличить во столько раз, во сколько раз уменьшена масса J_2, то при $V = \text{const}$ и $t = \text{const}$ масса газа HJ останется неизменной.

4°. Заключения, к которым мы только что пришли, основаны на определении понятия „константа равновесия“ (19-42) и на том, что согласно [19-Ж] эта константа не зависит от чисел граммолей газов, образующих смесь.

Рассмотрим уравнение реакции в общем виде:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_\nu A_\nu = 0.$$

Соответствующее выражение константы K_n равновесия будет:

$$K_n = n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \quad n_\nu^{\alpha_\nu}$$

Помня, что в уравнении реакции коэффициенты α_r отрицательны для исчезающих газов и положительны — для появляющихся, мы легко придем к следующему заключению:

Внесение в равновесную смесь идеальных газов при постоянных объеме и температуре нового количества одного из газов или новых количеств таких газов, для которых числа α_r имеют один знак, всегда нарушает равновесие и вызывает реакцию.

При одновременном внесении газов, для которых α_r различны по знаку, или новых количеств одних газов и удале-

нии части других, если α_r этих газов имеют один знак, возможно сохранение равновесия при соответствующем подборе вносимых и удаляемых масс.

Таким образом, на состояние равновесия газовой смеси влияет не только химическая природа газов, которой определяются числа α_r в уравнении реакции, но и массы (числа граммолей) этих газов. Поэтому зависимость (19-45) и все ее видоизменения называются законом действующих масс.

19-5. ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ОТ ОБЪЕМА И ТЕМПЕРАТУРЫ

1°. В настоящем параграфе мы рассмотрим изменения состава равновесной смеси газов, вызванные изменением ее объема или температуры, при условии, что смесь материально изолирована (т. е. газы не вводятся в смесь и не удаляются из нее).

Для того чтобы простым путем получить результаты в наиболее общей форме, напишем уравнение реакции в общем виде:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_\nu A_\nu = 0. \qquad (19\text{-}46)$$

Те из газов A_r, коэффициенты α_r которых отрицательны, вступают в реакцию; газы с положительными коэффициентами являются продуктами реакции.

Пусть реакция вызвала бесконечно малые изменения чисел граммолей dn_1, dn_2, ..., dn_ν активных газов A_1, A_2, ..., A_ν. Согласно (19-17)

$$dn_r = \alpha_r d\lambda.$$

Так как $n = \Sigma n_r$ и $\alpha = \Sigma \alpha_r$,

то

$$dn = \Sigma dn_r = \Sigma(\alpha_r d\lambda) = \alpha d\lambda.$$

Таким образом,

$$d\lambda = \frac{dn_r}{\alpha_r}; \quad d\lambda = \frac{dn}{\alpha}. \qquad (19\text{-}47)$$

При уравнении реакции (19-46) константа равновесия выражается формулой

$$\ln K_n = \alpha_1 \ln n_1 + \alpha_2 \ln n_2 + \ldots + \alpha_\nu \ln n_\nu = \Sigma \alpha_r \ln n_r; \qquad (19\text{-}48)$$

она зависит от чисел n_r граммолей и коэффициентов α_r. Из (19-47) и (19-48) вытекает:

$$d \ln K_n = \sum \frac{\alpha_r}{n_r} dn_r = \sum \frac{\alpha_r}{n_r} \alpha_r d\lambda = \left(\sum \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) d\lambda,$$

и поэтому

$$d\ln K_n d\lambda=\left(\sum\frac{\alpha_r^2}{n_r}\right)(d\lambda)^2>0, \tag{19-49}$$

т. е. произведение $d\ln K_n d\lambda$ всегда положительно (так как $\sum\frac{\alpha_r^2}{n_r}>0$ и $(d\lambda)^2>0$).

На основании (19-47)

$$d_t U=\Sigma u_r dn_r=(\Sigma\alpha_r\mu_r)\,d\lambda.$$

Так как в смеси идеальных газов U не зависит от V, то

$$D_{tv}Q=d_{tv}U=d_tU=(\Sigma\alpha_r\mu_r)d\lambda.$$

Это означает, что скрытая теплота изохорно-изотермической реакции, вызвавшей бесконечно малые приращения $dn_r=\alpha_r d\lambda$ чисел граммолей активных газов, равна $(\Sigma\alpha_r U_r)\,d\lambda$; следовательно, скрытая теплота изохорно-изотермической реакции, вызвавшей изменения $\Delta n_1=\alpha_1$; $\Delta n_2=\alpha_2$; $\Delta n_\nu=\alpha_\nu$ в числах граммолей активных газов,

$$L_v=\left(\frac{DQ}{d\lambda}\right)_{tv}=\Sigma\alpha_r\mu_r. \tag{19-50}$$

Чтобы сравнить (19-50) с (19-24), обозначим через L_{rv} скрытую теплоту образования граммоля газа A_r в реакции (19-46); тогда $\alpha_r L_{rv}$ будет скрытой теплотой образования α_r граммолей A_r. Но ведь согласно уравнению (19-46) при реакции со значением $\lambda=1$ одновременно образуется (или исчезает) α_1 граммолей A_1, ... α_r граммолей A_r, ... α_ν граммолей A_ν. Следовательно, $\alpha_1 L_{1v}$, $\alpha_2 L_{2v}$, ... $\alpha_r L_{rv}$, ... $\alpha_\nu L_{\nu v}$, представляют одну и ту же скрытую теплоту реакции, происшедшей по уравнению (19-46), в которой изменения чисел граммолей соответственно равны числам α_1, α_2, ..., α_ν

$$L_v=\alpha_1 L_{1v}=\alpha_2 L_{2v}=\ldots\alpha_r L_{rv}=\ldots\alpha_\nu L_{\nu v}. \tag{19-51}$$

Таким образом, (19-50) совпадает с (19-24).

По (19-45)

$$\ln K_n=-\frac{\omega}{RT}+\alpha\ln V, \tag{19-52}$$

где ω определяется из (19-44).

Прежде всего в случаях, когда $\alpha=0$, т. е. когда реакция не изменяет общего числа граммолей в смеси, (19-52) дает:

$$\ln K_n=-\frac{\omega}{RT}. \tag{19-53}$$

Это означает, что

[19-З]. Если в смеси идеальных газов возможна реакция, не изменяющая общего числа граммолей, то константа равновесия и числа граммолей смеси в состоянии равновесия зависят только от температуры.

В таких смесях изотермическое изменение объема нисколько не отражается на равновесном составе.

Если же $\alpha \neq 0$, то, дифференцируя (19-52) при постоянной температуре, найдем:

при $t=\text{const}$

$$d \ln K_n = \alpha \, d \ln V$$

или, так как по (19-47)

$$\alpha = \frac{dn}{d\lambda},$$

то

$$d \ln K_n d\lambda = d \ln V dn \text{ при } t=\text{const}.$$

Но по (19-49)

$$d \ln K_n \, d\lambda > 0.$$

Так как $d \ln V = \frac{dV}{V}$ и объем всегда положителен, то приходим к следующему результату:

при $t=\text{const}$

$$dV \cdot dn > 0. \tag{19-54}$$

Прежде чем дать более полную словесную формулировку этого важного результата, обратим внимание на то, что при заданном уравнении

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_\nu A_\nu = 0$$

реакция может произойти в двух противоположных направлениях: при реакции будет уменьшаться масса газа A_1 и увеличиваться масса газа A_ν или, наоборот, будет уменьшаться масса A_ν и увеличиваться масса A_1.

Например, в смеси, содержащей CO_2, CO и O_2, возможно разложение CO_2, т. е. уменьшение массы CO_2 и одновременное увеличение масс CO и O_2; но возможно также соединение CO и C_2 в CO_2, т. е. увеличение массы CO_2 и одновременное уменьшение масс CO и O_2.

Имея в виду только что сказанное, можно выразить неравенство (19-54) таким образом:

[19-И]. При $\alpha \neq 0$ изотермическое изменение объема равновесной смеси идеальных газов вызывает такую ре-

акцию, при которой знак приращения общего числа граммолей совпадает со знаком приращения объема, т. е. если $d_t V > 0$, то и $d_t n > 0$; если же $d_t V < 0$, то и $d_t n < 0$.

Рассмотрим, например, смесь, в которой активными являются идеальные газы CO_2, O_2 и CO. Уравнение реакции

$$-2CO - 1O_2 + 2CO_2 = 0$$

показывает, что

$$\alpha_1 = -2; \quad \alpha_2 = -1; \quad \alpha_3 = +2, \text{ а } \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = -1.$$

Так как $\alpha \neq 0$, то теорема [19-И] применима. В этой смеси образование CO_2 уменьшает общее число n граммолей, так как $\frac{dn}{dn_3} = \frac{\alpha}{\alpha_3} = -\frac{1}{2}$, а разложение CO_2 увеличивает это число. Поэтому изотермическое увеличение объема смеси, находящейся в состоянии равновесия, вызовет разложение CO_2 и увеличение масс CO и O_2. Наоборот, при изотермическом сжатии возрастет масса CO_2.

В смеси газов, в которой активными являются H_2, J_2 и HJ, уравнение реакции будет:

$$-1H_2 - 1J_2 + 2HJ = 0;$$

здесь $\alpha = 0$, и поэтому согласно (19-53) изотермическое изменение объема не изменит состава равновесной смеси.

Теорема [19-И] очень важна и в теоретическом и в практическом отношениях, так как указывает весьма простое средство, а именно изотермическое изменение объема для увеличения массы одного из газов смеси, в которой возможна химическая реакция.

3°. Чтобы установить влияние изменения температуры на состав равновесной смеси идеальных газов, преобразуем член $-\frac{\omega}{RT}$ в уравнении (19-52).

Для этого выпишем равенства (19-40), (19-41), (19-50) и (19-34):

$$\omega_r = u_r + RT - T\varphi_r(t); \tag{19-55}$$

$$\omega = \Sigma \alpha_r \omega_r = \Sigma \alpha_r u_r + \alpha RT - T\Sigma \alpha_r \varphi_r(t); \tag{19-56}$$

$$\Sigma \alpha_r u_r = L_v = \alpha_r L_{rv}; \tag{19-57}$$

$$T\Sigma \alpha_r \varphi_r(t) = T\left(\frac{\alpha_r L_{rv}}{T} + \int \frac{\alpha_r L_{rv}}{T^2} dt + D\right). \tag{19-58}$$

(19-57) вытекает непосредственно из (19-50) и (19-51).

Вычтя (19-58) из (19-57), находим:

$$\Sigma\alpha_r u_r - T\Sigma\alpha_r\varphi_r(t) = -T\left(\int\frac{\alpha_r L_{rv}}{T^2}\,dt + D\right) = -T\left(\int\frac{L_v}{T^2}\,dt + D\right),$$

и поэтому (19-56) дает:

$$-\frac{\omega}{RT} = -\alpha + \frac{1}{R}\int\frac{L_v}{T^2}\,dt + \frac{D}{R};$$

по (19-52)

$$\ln K_n = \alpha\ln V + \frac{1}{R}\int\frac{L_v}{T^2}\,dt + \left(\frac{D}{R} - \alpha\right). \qquad (19\text{-}59)$$

Таким образом,

при $V=\text{const}$

$$d\ln K_n = \frac{L_v}{RT^2}\,dt \qquad (19\text{-}60)$$

Последнее равенство было впервые получено Вант Гоффом и называется уравнением изохоры Вант Гоффа.

Умножив обе части на $d\lambda$ и пользуясь (19-49) и (19-50), получим:

при $V=\text{const}$

$$d\ln K_n\,d\lambda = \frac{D_{tv}Q}{RT^2}\,dt > 0. \qquad (19\text{-}61)$$

Нужно помнить, что скрытая теплота L_v — функция состояния, а именно

$$L_v = \left(\frac{\partial U}{\partial\lambda}\right)_t = \Sigma\alpha_r u_r;$$

как частная производная $\left(\frac{\partial U}{\partial\lambda}\right)_t$, так и $\Sigma\alpha_r u_r$ — функции состояния, но все u_r — функции только температуры, поэтому L_v — тоже функция температуры и не зависит от других признаков системы. При изменении температуры меняется не только абсолютное значение L_v, но иногда и ее знак. Таким образом, бывают случаи, когда при некоторой температуре $L_v=0$; тогда из (19-60) следует, что при этой температуре $d\ln K_n=0$.

Итак, из (19-60) можно вывести следующее заключение:

> [19-К]. В тех состояниях равновесной смеси идеальных газов, в которых скрытая теплота реакции равна нулю, изохорное изменение температуры не вызывает изменений состава.

Произведение RT^2 не может быть отрицательным, поэтому из (19-61) следует:

[19-Л]. Если скрытая теплота реакции не нуль, то изохорное изменение температуры равновесной смеси идеальных газов вызывает такую реакцию, при которой знак скрытой теплоты совпадает со знаком приращения температуры, т. е. если $d_v t > 0$, то и $D_{tv}Q > 0$; если $d_v t < 0$, то и $D_{tv}Q < 0$.

Так, например, скрытая теплота образования водяного пара по уравнению

$$-2H_2 - 1O_2 + 2H_2O = 0$$

отрицательна; следовательно, скрытая теплота разложения водяного пара на H_2 и O_2 положительна.

Поэтому в равновесной смеси газов H_2, O_2, H_2O изохорное понижение температуры вызовет увеличение массы водяного пара.

19-6. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ—ПАР

1°. Если поверхность соприкосновения жидкости с паром плоская и можно пренебречь произведениями $h'\delta'$ и $h''\delta''$ (h' и h'' — толщины слоя жидкости и пара, δ' и δ'' — их удельные веса), то во всех точках жидкости и ее пара давление будет одинаковым.

Поэтому в системе, состоящей из жидкости и ее пара, всегда можно осуществить изобарно-изотермический переход жидкости в пар или, наоборот, пара в жидкость.

Ввиду этого для установления условий равновесия можно воспользоваться критерием

$$\delta_{tp} G = 0, \tag{19-62}$$

где G — термодинамический потенциал всей системы.

2°. В системе, различные части которой занимают различные участки пространства, термодинамический потенциал равен сумме термодинамических потенциалов частей. Таким образом, помня, что индексы 1 и 2 относятся соответственно к жидкости и ее пару, и обозначив через G' и G'' их полные термодинамические потенциалы, а через g' и g'' — их удельные термодинамические потенциалы, имеем:

$$\begin{aligned} &G = G' + G'';\\ &G_1 = m'g';\quad G'' = m''g'';\\ &G = m'g' + m''g''. \end{aligned} \tag{19-63}$$

Последнее равенство вполне напоминает по форме равенства

$$V = m'v' + m''v'';\quad U = m'u' + m''u''.$$

В § 1-14 было показано, что число параметров всякой однородной системы равно трем и за параметры всегда могут быть приняты давление, температура, масса (p, t, m).

Таким образом, за параметры жидкости (рассматриваемой отдельно от пара) примем p, t, m', а за параметры пара (рассматриваемого отдельно от жидкости) p, t, m''.

Удельные термодинамические потенциалы g' и g'' будут функциями p и t:

$$g'=\varphi'(p, t); \quad g''=\varphi''(p, t). \tag{19-64}$$

Вследствие этого при $p=\text{const}$ и $t=\text{const}$ g' и g'' тоже будут постоянными и (19-63) даст:

$$\delta G=g'\delta m'+g''\delta m'',$$

причем

$$\delta m'=-\delta m'',$$

так как система предполагается материально изолированной и ее масса ($m=m'+m''$) неизменна.

Окончательно имеем по (19-62): в обратимом изобарно-изотермическом превращении жидкости в пар или наоборот

$$\delta G=(g''-g')\,\delta m''$$

или, так как

$$\begin{gathered}\delta m''\neq 0,\\ g''-g'=0;\\ g''=g'.\end{gathered} \tag{19-65}$$

Чтобы раскрыть смысл равенства (19-65), обратимся к (19-64); тогда (19-65) запишется так:

$$\varphi''(p, t)=\varphi'(p, t). \tag{19-66}$$

Это означает, что p и t не независимы одна от другой, а одна из этих величин, например p, может быть выражена через другую:

$$p=\varphi(t). \tag{19-67}$$

Таким образом, для равновесия недостаточно того, что давление и температура во всех точках жидкости и пара имеют одинаковые значения, но еще необходимо, чтобы определенному значению температуры соответствовало вполне определенное значение давления.

Следовательно, (19-67) подтверждает положение, рассматривавшееся нами до сих пор как результат экспериментальных исследований.

Следует обратить внимание, что критерий (19-67) равновесия приводит к зависимости $p=\varphi(t)$, но не дает никаких указаний о виде функции $\varphi(t)$.

Существенно и то обстоятельство, что условие равновесия (19-65) является только соотношением между удельными величинами; таким образом, массы жидкости и пара не фигурируют и, следовательно, равновесие не зависит от этих масс.

3°. Сравним полученные результаты с условиями равновесия смеси идеальных газов. Равновесие в смеси идеальных газов зависит от чисел граммолей активных газов; введение новых количеств этих газов или их частичное удаление изменяет равновесный состав. Между тем в системе жидкость — пар равновесие, как только что было подчеркнуто, определяется давлением и температурой и нисколько не зависит от масс жидкости и пара.

Такое равновесие называется совершенным.

В случаях, когда массы отдельных тел, входящих в систему, влияют на равновесие, последнее называется несовершенным (пример: равновесие смеси идеальных газов).

4°. Система жидкость — пар является одной из неоднородных систем, образованных двумя агрегатными или аллотропическими состояниями одного и того же вещества.

Вот примеры других аналогичных систем:

твердое тело и его пар;

твердое и жидкое агрегатные состояния одного и того же вещества (например, лед и вода);

система, в которой моноклиническая сера сосуществует с ромбической.

С другой стороны, составляя выражения (19-63) термодинамического потенциала и его дифференциала, мы пользовались только тем, что система состоит из двух различных частей, занимающих различные участки пространства и имеющих одинаковый химический состав; в этих выражениях нигде не нашло отражения то обстоятельство, что система состоит именно из жидкого и газообразного состояний одного вещества.

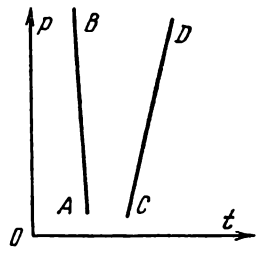
Отсюда ясно, что и выражение (19-63) и вытекающие из него условия (19-65) и (19-66) могут быть получены для любой системы, образованной двумя различными агрегатными или аллотропическими состояниями одного и того же вещества.

Для всех таких систем условие равновесия может быть высказано так:

> [19-М]. Для равновесия необходимо, чтобы определенному значению температуры соответствовало вполне определенное значение давления. Массы различных частей не влияют на равновесие.

Вид функции $p=\varphi(t)$ более или менее одинаков для всех систем, одна из частей которых газообразна (системы жидкость—пар, твердое тело и пар). В системах же, не имеющих газообраз-

ной части, вид функции $\varphi(t)$ может быть весьма различным. Так, например, для льда и воды график этой функции напоминает прямую AB (фиг. 19-3), круто поднимающуюся вверх и образующую тупой угол с осью Ot.



Фиг. 19-3.

В большинстве же случаев для систем, состоящих из твердого и жидкого состояний одного и того же вещества, график функции $\varphi(t)$ напоминает прямую CD, образующую острый угол с осью Ot.

Причину этого расхождения легко объяснить, пользуясь формулой Клапейрона

$$L = T(v'' - v')\frac{dp}{dt}$$

применимой ко всем системам, образованным двумя неодинаковыми агрегатными или аллотропическими состояниями одного и того же вещества.

Обозначим через v_m и $v_{ж}$ удельные объемы твердого и жидкого тел; тогда формула примет вид:

$$L = T(v_{ж} - v_m)\frac{dp}{dt},$$

причем L означает скрытую теплоту перехода из твердого состояния в жидкое и всегда положительно. Так как $T > 0$, то, следовательно,

$$(v_{ж} - v_m)\frac{dp}{dt} > 0.$$

Отсюда ясно, что в случаях, когда удельный объем жидкости больше удельного объема твердого тела,

$$v_{ж} - v_m > 0 \quad \text{и} \quad \frac{dp}{dt} > 0.$$

Если же (как в случае льда и воды) удельный объем жидкости меньше удельного объема твердого состояния, то

$$v_{ж} - v_m < 0, \quad \text{и поэтому} \quad \frac{dp}{dt} < 0.$$

На фиг. 19-3 линия AB соответствует случаю $v_{ж} - v_m < 0$, а линия CD — случаю $v_{ж} > v_m$.

19-7. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ. ФАЗЫ; КОМПОНЕНТЫ

1°. Система жидкость — пар и другие, рассмотренные в предыдущем параграфе, являются простейшими из неоднородных (гетерогенных) систем. Действительно, система, состоящая

из раствора и пара растворителя, сложнее, потому что при переходе пара в раствор или растворителя из раствора в пар изменяется состав раствора; система $CaCO_3+CaO+CO_2$ сложнее, так как состоит из трех неодинаковых частей: $CaCO_3$, CaO, CO_2.

Каждую физически однородную часть гетерогенной системы называют фазой.

Так, например, в системе жидкость — пар две фазы: жидкость и пар; в системе раствор + пар растворителя тоже две фазы: раствор и пар; система $CaCO_3+CaO+CO_2$ состоит из трех фаз: $CaCO_3$, CaO, CO_2. Система, представляющая три различные соли в осадке и их насыщенный раствор, имеет четыре фазы и т. д. Однородная смесь скольких угодно газов составляет одну фазу; две кристаллические разновидности одного и того же вещества, например моноклиническая и ромбическая сера, всегда являются различными фазами.

Несколько кусков одного и того же вещества, отличающихся только массами и внешней формой, но принадлежащих одной и той же аллотропической разновидности, образуют одну фазу; так, например, если разбить лед на несколько кусков, то все эти куски должны рассматриваться как одна фаза.

2°. Газы смешиваются в любых пропорциях. Поэтому в обычных условиях (когда в системе нет непроницаемых или полупроницаемых диафрагм, ограничивающих свободу передвижения молекул) в гетерогенной системе имеется только одна газовая фаза.

Жидкости иногда смешиваются в любых пропорциях, иногда — в некоторых пропорциях, а иногда и вовсе не смешиваются. Например, практически вода и ртуть не смешиваются. Вода и эфир смешиваются не во всех пропорциях. Так, при наличии достаточных количеств воды и эфира эти две жидкости образуют две различные смеси: в одной весовая доля воды больше весовой доли эфира, а в другой, наоборот, весовая доля воды меньше весовой доли эфира. Очевидно, каждая из этих смесей представляет самостоятельную жидкую фазу.

Из свойств несмешиваемости и ограниченной смешиваемости непосредственно вытекает, что число жидких фаз в системе может быть сколь угодно большим.

Очевидно также, что число твердых фаз тоже может быть как угодно большим.

3°. Помимо числа фаз, весьма важен их состав. Фаза, являющаяся химическим соединением, неизменна по составу. Таковы все фазы системы $CaCO_3+CaO+CO_2$. В каждом растворе весовые доли веществ, образующих этот раствор, могут изменяться в широких пределах. Так, в растворе, образованном водой и какой-нибудь солью, весовая доля соли может изменяться от нуля до значения, соответствующего насыщению.

Таким образом, состав каждой фазы, представляющей не химическое соединение, а раствор или смесь, может быть весьма различным и подвержен изменениям.

4°. В теории равновесия гетерогенных систем весьма важную роль играет еще одно понятие: „компонент"

Каждое химически сложное вещество может быть получено из химических элементов. Поэтому и каждая фаза гетерогенной системы может быть построена из химических элементов; но очень часто фазы системы могут состоять из химически сложных тел.

Рассмотрим несколько примеров. Каждая фаза системы вода + пар воды может быть получена из молекул H_2 и O_2 и из молекул H_2O. Трехфазная система поваренная соль + раствор этой соли в воде + пар воды может быть образована элементами H_2, O_2, Na, Cl, но может быть также построена из молекул воды (H_2O) и соли NaCl или из молекул H_2O, Na, Cl.

В первом случае для построения этой системы нам нужны четыре, во втором — два, а в третьем — три вещества.

Таким образом, очевидно, от выбора исходных веществ зависит их число.

[19-Н]. Компонентами называются вещества, которые, будучи взяты в наименьшем числе, позволяют образовать каждую фазу системы в любом количестве и любом составе.

В этом определении предполагается, что исходные вещества имеются в неограниченных количествах; слова „образовать каждую фазу в любом количестве" означают, что массы фаз должны быть совершенно независимыми друг от друга; наконец, слова „в любом составе" относятся к фазам с переменным составом (растворы, смеси) и должны быть откинуты, когда фазы являются химическими соединениями.

5°. Попробуем, пользуясь определением [19-Н], установить компоненты различных систем.

$CaCO_3$ разлагается на CaO и CO_2. Поэтому, имея $CaCO_3$ и частично разложив его, можно получить систему $CaCO_3 + CaO + CO_2$. Тем не менее $CaCO_3$ не может быть единственным компонентом системы $CaCO_3 + CaO + CO_2$, так как при разложении $CaCO_3$ получаются одинаковые числа грамм-молей CaO и CO_2. Следовательно, в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$, полученной частичным разложением $CaCO_3$, массы фаз CaO и CO_2 не будут независимыми.

Число компонентов этой системы равно двум. Действительно, при наличии неограниченных количеств CaO и CO_2 мы можем получить соединение $CaCO_3$ в любом количестве

и массы фаз в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ будут совершенно независимыми друг от друга.

В качестве компонентов этой системы могут быть также приняты $CaCO_3$ и CaO или $CaCO_3$ и CO_2. В самом деле разложением $CaCO_3$ можно получить желаемое количество газа CO_2, и поэтому, когда $CaCO_3$ и CaO даны в неограниченных количествах, можно построить любую фазу системы $CaCO_3 + CaO + CO_2$ в любом количестве. То же можно сказать и в случае, когда даны $CaCO_3$ и CO_2 в неограниченном количестве.

Таким образом, число компонентов системы $CaCO_3 + CaO + CO_2$ равно двум; за компоненты могут быть приняты любые два из трех веществ:

$$CaO \text{ и } CO_2;\ CaCO_3 \text{ и } CO_2;\ CaCO_3 \text{ и } CaO.$$

Рассмотрим еще систему NH_4Cl + смесь газов NH_3 и HCl Как известно, NH_4Cl в газообразном виде не может существовать; поэтому при испарении NH_4Cl разлагается на NH_3 и HCl. Могло бы казаться, что система NH_4Cl + смесь NH_3 и HCl имеет один компонент — NH_4Cl. Действительно, при наличии неограниченного количества NH_4Cl можно его разложением получить газообразную фазу (смесь газов NH_3 и HCl) в любом количестве, и поэтому массы фаз NH_4Cl и ($NH_3 + HCl$) будут вполне независимыми друг от друга.

Но ведь газообразная фаза является смесью газов NH_3 и HCl (а не химическим соединением NH_4Cl); поэтому мы должны по [19-Н] иметь возможность получить газообразную фазу любого состава. Между тем, имея одно исходное вещество NH_4Cl, можно из него образовать только такую газообразную фазу, в которой молярные доли NH_3 и HCl равны $^1/_2$.

Следовательно, нужно иметь два исходных вещества. Таким образом, число компонентов двухфазной системы NH_4Cl + смесь NH_3 и HCl равно двум. За компоненты могут быть приняты:

$$NH_3 \text{ и } HCl;\ NH_4Cl \text{ и } HCl;\ NH_4Cl \text{ и } NH_3.$$

6°. Из рассмотренных примеров видно, что в некоторых случаях за компоненты одной и той же системы можно принять различные группы веществ Так, например, в качестве компонентов системы $CaCO_3 + CaO + CO_2$ могут рассматриваться CaO и CO_2, или $CaCO_3$ и CaO, или $CaCO_3$ и CO_2.

Число же компонентов каждой системы вполне определено и не зависит от того, какие вещества приняты за компоненты.

7°. Надо иметь в виду, что иногда неоднородные системы рассматриваются при таких ограничительных условиях, кото-

рые уменьшают число компонентов. Так, например, пусть задано, что система $CaCO_3 + CaO + CO_2$ образована разложением $CaCO_3$. Очевидно, в такой системе только один компонент — $CaCO_3$. Аналогично этому, при условии что молярные доли NH_3 и HCl в газовой фазе одинаковы, в системе $NH_4Cl + HCl + NH_3$ будет только один компонент — NH_4Cl. Это уменьшение числа компонентов приводит к существенному изменению свойств системы.

19-8. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

1°. Пусть число компонентов равно c; вещества, принятые за компоненты, обозначим A^1, A^2, ..., A^c; число фаз обозначим φ. Буквы без индексов означают величины, относящиеся ко всей системе. Так, p, t, V, G, m и S — соответственно давление, температура, объем, термодинамический потенциал, масса и энтропия всей системы.

Нижними индексами отметим величины, относящиеся к фазам; например, m_i, V_i, G_i и S_i — масса, объем, термодинамический потенциал и энтропия i-той фазы.

Верхними индексами обозначим величины, относящиеся к отдельным компонентам, как, например, m^k — масса компонента A^k во всей системе.

Величины, снабженные как нижними, так и верхними индексами, относятся к определенным компоненту и фазе.

Например, m_i^k — масса компонента A^k в i-той фазе.

В согласии с этими обозначениями имеем:

$$m_i = m_i^1 + m_i^2 + \ldots + m_i^c, \tag{19-68}$$

т. е. масса i-той фазы равна сумме масс компонентов, составляющих эту фазу; в (19-68) масса компонента, не входящего в фазу i, считается равной нулю.

$$m^k = m_1^k + m_2^k + \ldots + m_\varphi^k, \tag{19-68'}$$

т. е. масса компонента A^k во всей системе равна сумме масс m_i^k в отдельных фазах. Так как гетерогенная система предполагается изолированной, то массы m_i^k компонента A^k в раз-

личных фазах могут изменяться, но вся масса m^k компонента неизменна; поэтому

$$\left.\begin{aligned} m^k = m_1^k + m_2^k + \ldots + m_\varphi^k = \sum_{i=1}^{i=\varphi} m_i^k = \text{const}; \\ \delta m^k = \sum_{i=1}^{i=\varphi} \delta m_i^k = 0; \\ k = 1, 2, 3, \ldots, c. \end{aligned}\right\} \qquad (19\text{-}69)$$

В третьей строке (19-69) перечисление всех значений индекса k сделано с целью показать, что две первые строки (19-69) справедливы для каждого компонента в отдельности.

Отношение

$$\sigma_i^k = \frac{m_i^k}{m_i} \qquad (19\text{-}70)$$

представляет весовую долю компонента A^k в i-той фазе.

Пусть в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ за компоненты A^1 и A^2 приняты CaO и CO_2, а фазами 1, 2 и 3 являются соответственно $CaCO_3$, CaO и CO_2 Тогда, например, масса компонента CO_2

$$m^2 = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2;$$

но $m_2^2 = 0$, так как вторая фаза (CaO) вовсе не содержит CO_2. Таким же образом

$$m^1 = m_1^1 + m_2^1 + m_3^1,$$

причем $m_3^1 = 0$, так как третья фаза (CO_2) не содержит CaO. Здесь

$$m_1 = m_1^1 + m_1^2; \; m_2 = m_2^1; \; m_3 = m_3^2;$$

$$\sigma_1^1 = \frac{m_1^1}{m_1}; \; \sigma_1^2 = \frac{m_1^2}{m_1}; \; \sigma_2^1 = \frac{m_2^1}{m_2} = 1; \; \sigma_2^2 = 0; \; \sigma_3^1 = 0; \; \sigma_3^2 = 1.$$

(Вместо весовых долей очень часто пользуются молярными.)

2°. Рассмотрим термодинамический потенциал G_i какой-либо фазы i. По определению фаза физически однородна, поэтому G_i пропорционален массе m_i фазы:

$$G_i = m_i g_i, \qquad (19\text{-}71)$$

где g_i — удельный термодинамический потенциал i-той фазы.

Очевидно, g_i зависит от температуры, давления и состава фазы. Условившись определять состав посредством весовых долей σ_i^k компонентов, можем написать:

$$g_i = f_i(t, p, \sigma_i^1, \sigma_i^2, \ldots, \sigma_i^c). \tag{19-72}$$

Таким образом, G_i должно быть функцией t, p, массы m_i и состава фазы.

Но $m_i = m_i^1 + m_i^2 + \ldots + m_i^c$, а весовые доли $\sigma_i^1, \sigma_i^2, \ldots, \sigma_i^c$ соответственно равны отношениям $\frac{m_i^1}{m_i}; \frac{m_i^2}{m_i}, \ldots, \frac{m_i^c}{m_i}$; ввиду этого, когда даны σ_i^k и m_i, можно определить m_i^k; таким образом, задание m_i и весовых долей $\sigma_i^1, \sigma_i^2, \ldots, \sigma_i^c$ равносильно заданию масс $m_i^1, m_i^2, \ldots, m_i^c$. Следовательно, G_i является функцией t, p, $m_i^1, m_i^2, \ldots, m_i^c$, т. е.

$$G_i = \psi_i(t, p, m_i^1, m_i^2, \ldots, m_i^c) \tag{19-73}$$

и

$$d_{t,p}G_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i^1}\right)_{t,p,m_{i-1}} dm_i^1 + \left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i^2}\right)_{t,p,m_{i-2}} dm_i^2 + \ldots + \left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i^c}\right)_{t,p,m_{i-c}} dm_i^c, \tag{19-74}$$

причем индекс m_{i-1} означает постоянство масс всех компонентов фазы i, кроме массы m_i^1 компонента A^1; таким же образом индекс m_{i-k} означает постоянство масс всех компонентов, кроме массы m_i^k компонента A^k.

Частную производную $\left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i^k}\right)_{t,p,m_{i-k}}$, являющуюся очень важной функцией состояния, обозначим через μ_i^k, т. е. положим

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i^k}\right)_{t,p,m_{i-k}} = \mu_i^k, \tag{19-75}$$

и назовем μ_i^k химическим потенциалом компонента A^k в i-той фазе.

Теперь

$$d_{t,p}G_i = \mu_i^1 dm_i^1 + \mu_i^2 dm_i^2 + \ldots + \mu_i^c dm_i^c = \sum_{k=1}^{k=c} \mu_i^k dm_i^k. \tag{19-76}$$

В уравнении (19-75) частная производная берется при постоянных t, p и постоянстве масс всех компонентов, кроме массы m_i^k: поэтому определение (19-75) можно формулировать так:

Химическим потенциалом μ_i^k компонента A^k в i-той фазе называется частная производная термодинамического потенциала этой фазы по массе m_i^k компонента A^k при постоянстве t, p и масс всех других компонентов в этой фазе.

Понятие химического потенциала, впервые предложенное Гиббсом, оказалось чрезвычайно удобным и теперь находит самое широкое применение при рассмотрении разнообразных вопросов термодинамики. Поэтому имеет смысл несколько остановиться на свойствах химических потенциалов.

Равенство (19-76) может быть объяснено так: представим, что массы dm_i^1, dm_i^2, ..., dm_i^c, вводимые в фазу, образовали бесконечно малый слой, бесконечно малые масса и термодинамический потенциал которого dm_i и $d_{t,p}G_i$, причем

$$dm_i = dm_i^1 + dm_i^2 + \ldots + dm_i^c .$$

В (19-76) массы dm_i^1, dm_i^2, ..., dm_i^c вполне произвольны; можно подчинить их условию, чтобы состав образованного ими слоя совпал с составом всей фазы; весовая доля компонента A^k в образованном слое равна $\frac{dm_i^k}{dm_i}$; весовая доля этого же компонента во всей фазе (до введения масс dm_i^1, dm_i^2, ..., dm_i^c) была обозначена через σ_i^k.

Таким образом, если состав нового слоя и всей фазы одинаков, имеем:

$$\frac{dm_i^k}{dm_i} = \frac{m_i^k}{m_i} = \sigma_i^k, \text{ или } dm_i^k = \sigma_i^k\, dm_i \qquad (19\text{-}77)$$

и (19-76) перепишется так:

$$d_{t,p}G_i = (\mu_i^1 \sigma_i^1 + m_i^2 \sigma_i^2 + \ldots + \mu_i^c \sigma_i^c)\, dm_i. \qquad (19\text{-}78)$$

Отсюда при постоянном составе фазы и постоянных t и p

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i}\right)_{t,p,состав} = \mu_i^1 \sigma_i^1 + \mu_i^2 \sigma_i^2 + \ldots + \mu_i^c \sigma_i^c \qquad (19\text{-}79)$$

или на основании (19-77)

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i}\right)_{t,p\ состав} = \frac{\mu_i^1 m_i^1 + \mu_i^2 m_i^2 + \ldots + \mu_i^c m_i^c}{m} \qquad (19\text{-}80)$$

Так как σ_i^1, σ_i^2, ..., σ_i^c полностью характеризуют состав фазы, то (19-72) можно записать и так:

$$g_i = f_i(t, p, \text{состав});$$

при постоянных составе, температуре и давлении удельный термодинамический потенциал g_i тоже постоянен; вследствие этого из (19-71) получаем:

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial m_i}\right)_{t,p\ \text{состав}} = g_i.$$

Сравнив это равенство с (19-79), находим:

$$g_i = \mu_i^1 \sigma_i^1 + \mu_i^2 \sigma_i^2 + \ldots + \mu_i^c \sigma_i^c. \qquad (19\text{-}81)$$

(19-80) и (19-81) вместе дают важное соотношение:

$$G_i = \mu_i^1 m_i^1 + \mu_i^2 m_i^2 + \ldots + \mu_i^c m_i^c. \qquad (19\text{-}82)$$

3°. В гл. 1 было указано, что за параметры однородной системы неизменного состава могут быть приняты p, t, m. Фаза является однородной системой, в общем случае имеющей переменный состав. Поэтому параметрами i-той фазы могут быть p, t, ее масса m_i и состав, определяемый весовыми долями σ_i^1, σ_i^2, ..., σ_i^c. Сопоставив (19-72) и (19-81), видим, что каждый из химических потенциалов μ_i^1, ..., μ_i^c должен быть функцией температуры, давления и состава фазы, т. е.

$$\mu_i^k = \psi_i^k(t, p, \sigma_i^1, \sigma_i^2, \ldots, \sigma_i^c). \qquad (19\text{-}83)$$

Химический и удельный термодинамический потенциалы — родственные величины. В некоторых частных случаях они совпадают. В самом деле, в системе жидкость — пар один компонент (A^1); ввиду этого масса этого компонента в фазе равна массе всей фазы: $m_i^1 = m_i$; каждая из остальных масс m_i^2, m_i^3, ..., m_i^c равна нулю; следовательно, правая часть (19-82) будет состоять из одного члена:

$$G_i = \mu_i^1 m_i^1.$$

Сравнив с (19-71), видим, что в случае системы жидкость — пар $g_i = \mu_i^1$.

Другой случай идентичности химического потенциала с удельным термодинамическим потенциалом представляет смесь идеальных газов. Мы видели [19-Г], что термодинами-

ческий потенциал такой смеси равен сумме термодинамических потенциалов составляющих газов:

$$G_z = G_z^1 + G_z^2 + \ldots + G_z^c;$$

здесь индекс z означает — фаза, являющаяся смесью идеальных газов; A^1, A^2, ..., A^c — идеальные газы, образующие смесь. Пусть g_z^k — удельный термодинамический потенциал газа A^k; тогда

$$G_z^k = m_z^k g_z^k$$

и

$$G_z = m_z^1 g_z^1 + m_z^2 g_z^2 + \ldots + m_z^c g_z^c.$$

Сравнив правую часть этого равенства с правой частью (19-82), видим, что

$$g_z^1 = \mu_z^1;\ g_z^2 = \mu_z^2;\ \ldots;\ g_z^c = \mu_z^c,$$

т. е. снова химический потенциал равен удельному термодинамическому.

4°. В (19-74) химический потенциал является частной производной термодинамического потенциала фазы. Легко показать, что химический потенциал может рассматриваться и как частная производная некоторых других функций.

С этой целью выведем выражения для dU_i в общем случае, когда изменяются не только m_i^k, но также p и t.

Из (19-73) следует:

$$dG_i = \frac{\partial G_i}{\partial t}\,dt + \frac{\partial G_i}{\partial p}\,dp + \sum \frac{\partial G_i}{\partial m_i^k}\,dm_i^k. \qquad (19\text{-}84)$$

Первые два слагаемые правой части легко установить, исходя из того, что при постоянстве всех масс m_i^1, m_i^2, ..., m_i^c состав и масса i-той фазы окажутся постоянными, вследствие чего эта фаза может рассматриваться как система с тремя параметрами. В этом случае по (18-32) и (18-33)

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial t}\right) = -S_i;\ \frac{\partial G_i}{\partial p} = V_i, \qquad (19\text{-}85)$$

где S_i и V_i — энтропия и объем i-той фазы.

Таким образом, (19-84) можно переписать согласно (19-85) и (19-75) так:

$$dG_i = -S_i dt + V_i dp + \sum_{k=1}^{k=c} \mu_i^k\,dm_i^k. \qquad (19\text{-}86)$$

Желая выразить химический потенциал как частную производную свободной энергии F_i i-той фазы, поступаем так. По (18-28)

$$G_i=F_i+pV_i.$$

Отсюда

$$dG_i=dF_i+V_idp+pdV_i. \tag{19-87}$$

Сравнив (19-86) и (19-87), получаем:

$$dF_i=-S_idt-pdV_i+\sum_{k=1}^{k=c}\mu_i^k\,dm_i^k \tag{19-88}$$

или при

$$t=\text{const} \text{ и } V_i=\text{const}$$

$$d_{t,v}F_i=\sum_{k=1}^{k=c}\mu_i^k\,dm_i^k$$

откуда

$$\mu_i^1=\left(\frac{dF_i}{\partial m_i^1}\right)_{t,v,m_{c-1}};\quad \mu_i^2=\left(\frac{\partial F_i}{\partial m_i^2}\right)_{t,v,m_{i-2}};\qquad \mu_i^c=\left(\frac{\partial F_i}{\partial m_i^c}\right)_{t,v,m_{i-c}} \tag{19-89}$$

Чтобы выразить μ_i^k как частную производную энтальпии H_i или внутренней энергии U_i фазы, можно воспользоваться тем, что по (18-28)

$$G_i=H_i-TS_i;\ F_i=U_i-TS_i.$$

Отсюда

$$dG_i=dH_i-TdS_i-S_idt;\ dF_i=dU_i-TdS_i-S_idt.$$

Сопоставив выражение для dG_i с (19-86), а выражение для dF_i с (19-88), получаем:

$$dH_i=TdS_i+V_idp+\sum_{k=1}^{k=c}\mu_i^k\,dm_i^k \tag{19-90}$$

$$dU_i=TdS_i-pdV_i+\sum_{k=1}^{k=c}\mu_i^k\,pm_i^k \tag{19-91}$$

При

$$p=\text{const},\ S_i=\text{const},\ d_{p,s_i}H_i=\sum_{k=1}^{k=c}\mu_i^k\,dm_i^k$$

и, таким образом,

$$\mu_i^1 = \left(\frac{\partial H_i}{\partial m_i^1}\right)_{p,s_i,\,m_{i-1}}; \quad \mu_i^2 = \left(\frac{\partial H_i}{\partial m_i^2}\right)_{p,s_i,\,m_{i-2}}$$

$$\mu_i^c = \left(\frac{\partial H_i}{\partial m_i^c}\right)_{p,s_i,\,m_{i-c}} \tag{19-92}$$

При

$$S_i = \text{const}; \quad V_i = \text{const}; \quad d_{v_i,s_i} U_i = \sum_{k=1}^{k=c} \mu_i^k \, dm_i^k;$$

следовательно,

$$\mu_i^1 = \left(\frac{\partial U_i}{\partial m_i^1}\right)_{v_i,s_i,\,m_{i-1}} \quad \mu_i^2 = \left(\frac{\partial U_i}{\partial m_i}\right)_{v_i,s_i,\,m_{i-2}};$$

$$\mu_i^c = \left(\frac{\partial U_i}{\partial m_i^c}\right)_{v_i,s_i,\,m_{i-c}} \tag{19-93}$$

19-9. ОСНОВНОЕ УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

1°. Различные фазы гетерогенной системы занимают различные участки пространства и поэтому

$$G = \sum_{i=1}^{i=\varphi} G_i; \tag{19-94}$$

$$d_{t,p} G = \sum_{i=1}^{i=\varphi} d_{t,p} G_i, \tag{19-95}$$

где G — термодинамический потенциал всей системы, а G_i — термодинамический потенциал i-той фазы.

По (19-76)

$$d_{t,p} G_i = \mu_i^1 \, dm_i^1 + \mu_i^2 \, dm_i^2 + \ldots + \mu_i^c \, dm_i^c = \sum_{k=1}^{k=c} \mu_i^k \, dm_i^k \tag{19-96}$$

Из (19-95) и (19-96) получаем:

$$d_{t,p} G = \sum_{i=1}^{i=\varphi} \sum_{k=1}^{k=c} \mu_i^k \, dm_i^k \tag{19-97}$$

При необратимом изобарно-изотермическом процессе

$$d_{t,p} G < 0. \tag{19-98}$$

Представим, что система не находится в состоянии равновесия и имел место необратимый изобарно-изотермический переход массы δm^k компонента A^k из фазы i в фазу $i+1$, т. е.

$$dm_i^k = -\delta m^k \qquad dm_{i+1}^k = \delta m^k$$

Тогда согласно (19-97) и (19-98)

$$(\mu_{i+1}^k - \mu_i^k)\,\delta m^k < 0 \quad \text{причем} \quad \delta m^k > 0;$$

это неравенство возможно только при условии, что

$$\mu_{i+1}^k - \mu_i^k < 0 \text{ или } \mu_{i+1}^k < \mu_i^k$$

Полученный результат означает, что в неравновесной системе происходит переход компонента A^k из фазы с бо́льшим химическим потенциалом (μ_i^k) в фазу с меньшим химическим потенциалом (μ_{i+1}^k).

Это напоминает переход положительного электрического заряда от проводника с бо́льшим электростатическим потенциалом к проводнику с меньшим электростатическим потенциалом.

По этому сходству величина μ_i^k и названа химическим потенциалом.

2° Равновесие системы, в которой возможны изобарно-изотермические процессы, наступит, когда термодинамический потенциал системы достигнет минимума, т. е.

$$\delta_{t,p} G = 0 \quad \text{или по (19-97)} \quad \sum_{i=1}^{i=\varphi} \sum_{k=1}^{k=c} \mu_i^k \delta m_i^k = 0. \qquad (19\text{-}99)$$

Величины m_i^k, вариации δm_i^k которых входят в равенство (19-99), выражающее условие минимума G, не являются независимыми, так как для каждого компонента имеет место равенство (19-68):

$$m^k = \sum_{i=1}^{i=\varphi} m_i^k = \text{const}$$

или

$$\sum_{i=1}^{i=\varphi} \delta m_i^k = 0, \qquad (19\text{-}100)$$

(19-100) справедливо при всех значениях k; положив $k = 1, 2, 3, \ldots, c$, имеем соответственно для компонентов

$$\sum_{i=1}^{i=\varphi} \delta m_i^1 = 0; \quad \sum_{i=1}^{i=\varphi} \delta m_i^2 = 0, \ldots, \quad \sum_{i=1}^{i=\varphi} \delta m_i^c = 0.$$

Число таких уравнений равно числу c компонентов.

Во всех случаях, когда отыскивается минимум (или максимум) функции при наличии дополнительных условий типа (19-100), прибегают к способу неопределенных множителей Лагранжа, состоящему в следующем:

каждое из дополнительных условий (19-100) умножается на некоторый, пока неопределенный, множитель λ^k; здесь k — не показатель степени, а индекс компонента A^k; $k = 1, 2, 3, \ldots, c$;

по умножении на соответствующие множители (λ^k) дополнительные условия складываются с основным условием (19-99) минимума функции;

полученную сумму приводят к такому виду, чтобы каждая вариация встречалась только один раз;

приравнивают нулю коэффициент при каждой вариации.

Неопределенный множитель здесь обозначен буквой λ^k, причем верхний индекс k совпадает с индексом компонента A^k, постоянство массы которого выражается уравнением (19-100), так что по умножении получим:

$$\lambda^k \sum_{i=1}^{i=\varphi} \delta m_i^k = \sum_{i=1}^{i=\varphi} \lambda^k \delta m_i^k = 0.$$

Таким образом,

$$\sum_{i=1}^{i=\varphi} \lambda^1 \delta m_i^1 = 0; \quad \sum_{i=1}^{i=\varphi} \lambda^2 \delta m_i^2 = 0, \ldots; \quad \sum_{i=1}^{i=\varphi} \lambda^c \delta m_i^c = 0.$$

Сложив эти равенства в количестве c с (19-99), имеем:

$$\sum_{k=1}^{k=c} \sum_{i=1}^{i=\varphi} (\mu_i^k + \lambda^k) \delta m_i^k = 0.$$

Коэффициентом при δm_i^k является сумма $\mu_i^k + \lambda^k$; каждая такая сумма должна быть приравнена нулю. Таким образом суммы с индексом k дадут:

$$\mu_1^k + \lambda^k = 0; \quad \mu_2^k + \lambda^k = 0, \ldots, \quad \mu_\varphi^k + \lambda^k = 0$$

или

$$\mu_1^k = \mu_2^k = \mu_3^k = \quad = \mu_\varphi^k. \tag{19-101}$$

Условие равновесия гетерогенных систем (19-101) было впервые выведено Гиббсом и часто называется теоремой Гиббса. Оно может быть формулировано следующим образом:

[19-О]. При равновесии гетерогенной системы химический потенциал одного и того же компонента во всех фазах одинаков.

Заметим, что химические потенциалы зависят от давления, температуры и состава фазы, а не от общей массы фазы; т. е., если изменить массу фазы, не изменяя ее состава, давления и температуры, то химические потенциалы компонентов в этой же фазе не изменятся.

Условие [19-О] показывает, что равновесие зависит только от давления, температуры и состава фаз и не зависит от их масс.

Так, например, если часть каждой фазы равновесной системы перенести в другой сосуд, то образовавшаяся таким образом новая система при тех же давлении и температуре будет тоже в равновесии.

От введения в систему $CaCO_3 + CaO + CO_2$ нового количества CO_2 или CaO или $CaCO_3$ равновесие не нарушится, если p и t не изменились, так как состав фаз при этом не меняется. Введение дополнительного количества воды в систему соль + раствор соли в воде + пар разбавляет раствор (т. е. увеличивает весовую долю воды и уменьшает весовую долю соли в растворе); изменение состава одной фазы при постоянных p и t вызовет переход такого количества соли в раствор, чтобы восстановился прежний состав раствора.

19-10. ВАРИАНТНОСТЬ. „ПРАВИЛО ФАЗ“

1°. Как только что было указано, равновесие гетерогенной системы определяется температурой, давлением и составами фаз. Состав каждой фазы определяется весовыми долями компонентов. В системе, имеющей c компонентов, число весовых долей в каждой фазе равно c (причем весовая доля каждого компонента, не содержащегося в рассматриваемой фазе, считается равной нулю). Следовательно, в φ-фазной системе из c компонентов число всех весовых долей равно $c\varphi$, т. е. составы всех фаз характеризуются $c\varphi$ весовыми долями.

Прибавив к этим $c\varphi$ величинам еще давление и температуру, мы приходим к следующему общему заключению:

[19-П]. Число признаков, которые входят в уравнения равновесия гетерогенной системы, равно $c\varphi + 2$.

2°. Здесь необходимо отметить три обстоятельства.

Прежде всего давление, температура и весовые доли не определяют масс и объемов отдельных фаз и всей системы.

Каждый из $c\varphi + 2$ признаков является интенсивной величиной.

Третьим важным обстоятельством является то, что $c\varphi + 2$ признаков, которые входят в уравнения равновесия системы, не независимы друг от друга. Зависимости между этими признаками носят двоякий характер.

Во-первых, в каждой фазе сумма всех весовых долей равна единице; так в i-той фазе

$$\sigma_i^1 + \sigma_i^2 + \ldots + \sigma_i^c = 1. \qquad (19\text{-}102)$$

Число зависимостей типа (19-102) равно числу фаз, т. е. равно φ.

Зависимости другого типа вытекают из уравнения (19-83)

$$\mu_i^k = \psi_i^k(t, p, \sigma_i^1, \sigma_i^2, \ldots, \sigma_i^c) \qquad (19\text{-}103)$$

и из теоремы [19-О], которую можно переписать так:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_2^k = \mu_1^k; \\ \mu_3^k = \mu_1^k; \\ \ldots\ldots \\ \ldots\ldots \\ \mu_\varphi^k = \mu_1^k. \end{array}\right| \qquad (19\text{-}104)$$

В (19-104) содержится $(\varphi - 1)$ равенств, относящихся к химическим потенциалам компонента A^k. При наличии c компонентов $(A^1, A^2, \ldots, A^c)$ число всех равенств типа (19-104) будет $c(\varphi - 1)$; при этом каждое из этих равенств согласно (19-103) устанавливает одну зависимость между t, p и весовыми долями σ_i^k компонентов.

Таким образом, между $c\varphi + 2$ признаками, указанными в [19-О] существует φ зависимостей типа (19-102) и $c(\varphi - 1)$ зависимостей типа (19-104); общее число этих зависимостей

$$\varphi + c(\varphi - 1).$$

Пусть имеется y неизвестных величин, связанных z уравнениями, причем $y > z$; в этом случае численные значения $(y - z)$ величин могут быть выбраны по нашему усмотрению, а численные значения остальных z величин определяются этим выбором, т. е. среди y величин $(y - z)$ являются независимыми, а каждая из остальных величин будет функцией $(y - z)$ аргументов.

Обозначим через ν разность $(c\varphi+2)-[\varphi+c(\varphi-1)]$; тогда

$$\nu=c-\varphi+2 \qquad (19\text{-}105)$$

является числом независимых величин среди $c\varphi+2$ интенсивных признаков, определяющих состояние равновесия гетерогенной системы. ν называется вариантностью системы, а теорема (19-105), устанавливающая зависимость между ν, c и φ, — правилом фаз. „Правило фаз" впервые выведено Гиббсом и может быть формулировано так:

[19-Р]. Вариантность гетерогенной системы превышает на две единицы разность числа компонентов и числа фаз.

Из [19-Р] следует, что с увеличением числа компонентов вариантность повышается, увеличение же числа фаз уменьшает вариантность.

19-11. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ПО ВАРИАНТНОСТИ

1°. Вариантность системы может оказаться и положительной и отрицательной. Рассматривая системы с положительной вариантностью, мы убеждаемся в том, что с увеличением вариантности системы становятся значительно более сложными. Системы по вариантности классифицируются следующим образом:

2°. При $\nu=0$ системы называются нонвариантными. Из (19-105) следует, что нонвариантность имеет место, когда число фаз на два превышает число компонентов.

Три агрегатных или аллотропических состояния одного и того же вещества (один компонент, три фазы) всегда образуют нонвариантную систему.

Например вода, лед, пар; система, состоящая из моноклинической и ромбической модификаций серы и жидкой серы, нонвариантна. Вот еще пример нонвариантной системы: соль + лед + раствор соли в воде + пар; здесь четыре фазы, два компонента (соль, молекула воды), следовательно, по (19-105) $\nu=0$.

В нонвариантных системах среди $c\varphi+2$ признаков (давление, температура, весовые доли компонентов в фазах) нет ни одного независимого, т. е. такого, при произвольном выборе которого возможно осуществить равновесие. Так, например, равновесие системы лед + вода + пар имеет место только тогда, если $t=0{,}0075°$ С, $p=4{,}579$ *мм* рт. ст.

При всякой другой температуре или другом давлении равновесие невозможно; в системе будут происходить изменения,

в результате которых одна из фаз исчезнет, вариантность станет равной единице.

3°. При $\nu=1$ система называется моновариантной (или универиантной); в такой системе число фаз на единицу превышает число компонентов. Таким образом, однокомпонентная система будет моновариантной при двух фазах, двухкомпонентная — при трех фазах и т. д.

Простейшей моновариантной системой является однокомпонентная: система жидкость — пар, система, состоящая из моноклинической и ромбической серы, и т. д.

Примером двухкомпонентной моновариантной системы может служить система $CaCO_3+CaO+CO_2$ или система: соль+раствор соли в воде+пар, причем, если соль нелетучая, паровая фаза состоит только из пара воды; если же соль летучая, паровая фаза представляет смесь паров воды и соли.

В системе $CaCO_3+CaO+CO_2$ составы фаз постоянны; следовательно, из $c\varphi+2$ величин переменными являются только p и t; каждую из них можно принять в качестве единственной независимой переменной. Примем t за независимую переменную; тогда $p=\varphi(t)$.

В системе соль+раствор соли в воде+пар состав раствора является переменным; если паровая фаза представляет смесь паров воды и соли, то переменным будет и состав паровой фазы. В этой системе к $(c\varphi+2)$ величинам относятся: p, t, весовые доли воды и соли в растворе, весовые доли соли и воды в паровой фазе; одна из этих шести величин может быть принята за независимую переменную; остальные пять будут функциями этой последней.

Обобщив сказанное, заключаем:

В однокомпонентных моновариантных системах с постоянными составами фаз переменными признаками, определяющими равновесие, являются только давление и температура; один из этих признаков может рассматриваться в качестве независимой переменной; другой — как функция этой переменной.

В моновариантных системах с переменными составами фаз переменными признаками являются весовые доли компонентов в фазах с изменяющимися составами, давление и температура; одна какая-либо из этих величин может быть принята за независимую переменную; все остальные будут функциями этой последней.

Нетрудно убедиться, что удельные объемы фаз всякой моновариантной системы — функции независимого признака (p или t или σ_i^k).

Ко всякой моновариантной системе применима формула Клапейрона.

Действительно, примем t за независимую переменную, тогда

$$p=\varphi(t)$$

и соотношение (14-48)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t=\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

примет вид:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t=\frac{dp}{dt}=\varphi'(t)$$

или

$$d_tS=\varphi'(t)\,d_tV;$$

произведя интегрирование при постоянной температуре [при этом $\varphi'(t)$ постоянна], имеем:

$$S_2-S_1=\varphi'(t)(V_2-V_1),$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к начальному и конечному состояниям. Умножим на T; если изотермический процесс обратим, то $T(S_2-S_1)$ — скрытая теплота L этого процесса; таким образом,

$$L=T(S_2-S_1)=T(V_2-V_1)\varphi'(t)$$

или

$$L=T(V_2-V_1)\frac{dp}{dt} \qquad (19\text{-}106)$$

(19-106) выражает скрытую теплоту обратимого изотермического изменения объема моновариантной системы на (V_2-V_1). Эта теплота пропорциональна приращению объема; коэффициент пропорциональности $T\frac{dp}{dt}$ зависит только от температуры.

4°. Если $\nu=2$, система называется бивариантной (или дивариантной).

В бивариантных системах согласно (19-105) число фаз равно числу компонентов.

Простейшими бивариантными системами являются однокомпонентные однофазные, т. е. однофазные системы, образованные одним веществом.

Очень большой интерес представляют бивариантные системы, в которых два компонента образуют две смеси, отличающиеся друг от друга по составу или по агрегатному состоянию и составу.

В бивариантных системах за два независимых признака, определяющих равновесие, могут быть приняты давление и температура.

Здесь следует отметить, что нонвариантные системы, равновесие которых возможно только при одном определенном значении давления (см. п. 2° настоящего параграфа), и моновариантные системы, равновесие которых возможно только при $p=\varphi(t)$, не являются устойчивыми относительно изменения внешнего давления, так как в обеих этих системах $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$, между тем как условие устойчивости состоит в том, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0.$$

В бивариантных системах и системах с бо́льшей вариантностью p и t всегда могут рассматриваться как независимые; поэтому частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t$ не равна нулю и может быть отрицательной.

Вследствие этого условие устойчивости равновесия в таких системах всегда может быть выполнено.

5°. При $\nu=3$ система называется тривариантной, при $\nu=4$ — квадривариантной. Вообще же системы с большой вариантностью называются плюривариантными.

6°. Чтобы перейти к системам с отрицательной вариантностью, обратим внимание на ее алгебраический смысл. $\nu<0$, если число $c\varphi+2$ признаков, определяющих равновесие, меньше числа $\varphi+c(\varphi-1)$ уравнений между ними. Вообще, когда число уравнений больше числа неизвестных, уравнения оказываются несовместимыми, т. е. не существует таких значений неизвестных, которые удовлетворяли бы всем уравнениям.

Таким образом, при отрицательной вариантности не существует таких значений давления, температуры и весовых долей компонентов в фазах, которые удовлетворяли бы одновременно всем уравнениям (19-102) и (19-103).

Но (19-103) являются уравнениями равновесия, и если значения p, t и всех σ_i^k не удовлетворяют им, значит, при этих значениях p, t, σ_i^k равновесие невозможно.

Отсюда заключаем, что при отрицательной вариантности равновесие в системе не будет иметь места и будут происходить процессы, в результате которых станет уменьшаться число фаз и вследствие этого вариантность будет увеличиваться.

ЗАДАЧИ

19-1. Будет ли давление влиять на равновесный состав смеси идеальных газов, в которой число атомов в молекулах активных газов одинаковое (например, все активные молекулы двуатомны)?

19-2. Показать, что если теплоемкости c_v активных газов постоянны, константа равновесия смеси идеальных газов удовлетворяет условию

$$\ln K_n = \frac{A}{T} + B \ln T + D,$$

где A, B, D — постоянные.

19-3. Показать, что если скрытая теплота L_v реакции постоянна, то

$$\ln \frac{K_{n_1}}{K_{n_2}} = \frac{L}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right),$$

где K_{n_1} и K_{n_2} соответствуют температурам T_1 и T_2.

19-4. Иногда константу равновесия выражают не посредством чисел граммолей активных газов, а или посредством объемных концентраций $\left(c_r = \frac{n_r}{V}\right.$, где n_r — число граммолей газа $\left.A^r\right)$, или посредством парциальных давлений этих газов.

В этих случаях константы равновесия соответственно обозначаются через K_c и K_p.

Установить связь между K_c и K_n и между K_n и K_p, K_c и K_p.

ГЛАВА ДВАДЦАТАЯ

О ЗАКОНАХ СМЕЩЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

20-1. ЧТО ТАКОЕ ЗАКОНЫ СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ

1°. Подразделяя признаки системы на параметры (x_1, x_2...) и функции состояния $y_1, y_2 \ldots [y_1 = f(x_1, x_2, \ldots)$, $y_2 = f(x_1, x_2 \ldots)$, мы тем самым утверждаем, что определенным значениям параметров соответствуют определенные значения функций y_1, $y_2 \ldots$ Но вид этих функций в громадном большинстве случаев неизвестен, и установить их численные значения или значения их приращений по одним только значениям параметров и величинам их приращений мы не в состоянии.

Например, при $t = \text{const}$ приращение dV объема системы жидкость—пар вызовет приращения dm'' и dm' масс пара и жидкости, отвечающие требованиям

$$\begin{aligned} dm'' + dm' &= 0; \\ d_t V &= (v'' - v')\, dm'', \end{aligned} \qquad (20\text{-}1)$$

где v'' и v' — удельные объемы насыщенных пара и жидкости; v'' и v' — функции одной только температуры; но так как вид этих функций неизвестен, то равенством (20-1) можно воспользоваться, только когда значения v'' и v' установлены экспериментально.

Однако иногда можно определить приращения некоторых функций состояния по приращениям параметров и в тех случаях, когда математические выражения этих функций не вполне известны.

Так, например, константа равновесия смеси идеальных газов выражается формулой

$$\ln K_n = -\frac{\omega}{RT} + a \ln V,$$

где ω — неизвестная функция температуры.

При изотермическом изменении объема имеем:

$$d_t \ln K_n = a d_t \ln V,$$

т. е. в этом случае изменение константы равновесия вполне определяется изменением объема.

2°. Общие теоремы термодинамики иногда дают возможность определять в системах, находящихся в состоянии устойчивого равновесия:

а) приращения некоторых признаков по приращениям параметров;

б) знаки приращений признаков по знакам приращений параметров.

Мы видели, например (§ 19-5), что при повышении температуры равновесной смеси идеальных газов происходит именно та реакция, скрытая теплота которой положительна.

Теоремы, служащие для целей „а“ и „б“, называются законами смещения (устойчивого) равновесия.

В этой главе мы займемся только теми из этих законов, которые позволяют установить знак приращений одних признаков по знаку приращений других.

3°. Прежде чем перейти к дальнейшему, напомним здесь те законы устойчивости равновесия, которыми мы часто пользовались на протяжении всей книги,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s < 0; \tag{20-2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0; \tag{20-3}$$

$$C_v > 0; \tag{20-4}$$

$$C_p > 0. \tag{20-5}$$

Кроме того, мы установили, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 1; \tag{20-6}$$

$$C_p : C_v > 1. \tag{20-7}$$

20-2. ЭКСТЕНСИВНЫЕ И ИНТЕНСИВНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

1°. Теперь нам следует перейти к законам смещения равновесия. Для того чтобы придать им наиболее общий, одинаково применимый во всех случаях, вид, полезно ввести понятие „термодинамическая связь", опирающееся в свою очередь на понятие „экстенсивные величины" (или „экстенсивные признаки").

2°. В самом начале книги (§ 1-1) признаки системы были подразделены на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивными мы назвали признаки, численное значение которых для всей системы равно сумме численных значений этого же признака для частей, занимающих различные участки пространства. К числу таких признаков мы отнесли массу, объем и др.

Мы уже знаем, что внутренняя энергия системы всегда равна сумме внутренних энергий частей, когда последние занимают различные участки пространства, тем же свойством обладают энтропия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал.

Таким образом, объем, масса, число граммолей, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал являются экстенсивными признаками.

В однородных системах отношение экстенсивного признака Z к массе m называется удельным признаком:

$$\frac{Z}{m}=z=\text{удельный признак.}$$

В тех случаях, когда вместо массы рассматривают число граммолей (n), отношение $\frac{Z}{m}$ заменяется отношением $\frac{Z}{n}$, называемым молярным признаком.

Итак, мы имеем удельный объем v, удельные внутреннюю энергию $u=\frac{U}{m}$, энтропию $s=\frac{S}{m}$, свободную энергию $f=\frac{F}{m}$, термодинамический потенциал $g=\frac{G}{m}$, энтальпию $h=\frac{H}{m}$

Отношения $\frac{V}{n}$, $\frac{U}{n}$, $\frac{H}{n}$, $\frac{S}{n}$, $\frac{F}{n}$, $\frac{G}{n}$ дают молярные величины: молярный объем, молярную внутреннюю энергию и т. д.

Весовая доля тоже является удельной величиной; действительно, если m — масса однородной смеси, а m_a — масса ком-

понента A в этой смеси, то весовой долей компонента A будет отношение $\frac{m_a}{m}$.

Таким же образом молярная доля $\frac{n_a}{n}$ есть величина молярная.

Удельные величины и сходные с ними молярные величины, в частности весовая доля, молярная доля и все другие величины, которые служат для определения состава, не являются экстенсивными величинами.

В термодинамике встречаются величины, по характеру сходные с удельными или молярными. Так, например, пусть G_i — термодинамический потенциал i-той фазы, а m_i^k — масса компонента A^k в этой фазе; частная производная

$$\frac{\partial G_i}{\partial m_i^k} = \mu_i^k$$

как мы уже знаем из § 19-8, называется химическим потенциалом компонента A^k в i-той фазе.

Отношение

$$\frac{G_i}{m_i^k} = g_i^k$$

очевидно, по своему характеру одинаково с μ_i^k

Так как удельные величины не являются экстенсивными, то и частные производные экстенсивных величин по массам $\left(\text{например, } \mu_i^k = \frac{\partial G_i}{\partial m_i^k}\right)$ тоже не могут быть экстенсивными признаками.

В однородной системе отношение $\frac{Z}{V}$, где Z — экстенсивная величина, а V — объем, называется плотностью величины Z.

Так, например, $\frac{U}{V}$ — это плотность внутренней энергии; таким же образом $\frac{S}{V}$, $\frac{H}{V}$ и т. д. — соответственно плотности энтропии и энтальпии и т. д.; отношение $\frac{m}{V}$ называется не плотностью массы, а просто плотностью.

Нетрудно убедиться, что плотности экстенсивных величин не являются экстенсивными признаками.

3°. Такие величины, как давление, температура, плотность, были нами названы в § 1-1 интенсивными величинами.

Все признаки, не являющиеся экстенсивными, относятся к группе интенсивных[1]. Таким образом, все удельные и молярные величины (в частности, весовые и молярные доли, удельные термодинамические потенциалы), частные производные экстенсивных величин по массе (например, химические потенциалы μ_i^k) и плотности, концентрации — интенсивные признаки.

Характерной особенностью всякой интенсивной величины является следующее.

Один и тот же интенсивный признак может иметь различные численные значения в различных точках системы; в однородной системе численное значение каждого интенсивного признака одинаково во всех ее точках.

Иногда при равновесии неоднородной системы, состоящей из однородных частей (фаз), один и тот же интенсивный признак имеет одно и то же численное значение во всех частях системы.

Так, например, если все части системы находятся в термическом общении, то во всех точках равновесной системы температура одинакова; в системе жидкость — пар давление, температура и удельные термодинамические потенциалы насыщенных жидкости и пара равны друг другу; наконец, химические потенциалы одного и того же компонента во всех фазах равновесной системы равны друг другу.

Здесь следует сделать одно существенное замечание.

Пусть m и V будут масса и объем однородной системы, а $m^1, m^2, \ldots, m^k$ — массы компонентов $A^1, A^2, \ldots, A^k$ в ней. Тогда

$$m = m^1 + m^2 + m^3 + \ldots + m^k$$

и

$$\frac{m}{V} = \delta = \delta^1 + \delta^2 + \ldots + \delta^k$$

где

$$\delta^1 = \frac{m^1}{V} \qquad \delta^2 = \frac{m^2}{V} \text{ и т. д.}$$

Таким образом, плотность δ смеси в этом случае равна сумме плотностей компонентов ($\delta^1, \delta^2, \ldots, \delta^k$) в ней.

Аналогично этому в смеси идеальных газов давление равно сумме парциальных давлений. Эти два положения напоминают определение экстенсивных признаков.

Однако в определении говорится о частях, занимающих различные участки пространства, а равенство $\delta = \delta^1 + \delta^2 + \ldots + \delta^k$

[1] В литературе встречаются указания на величины, которые нельзя отнести ни к одной из этих групп. Однако входить в эти детали мы не можем.

или $p = p^1 + p^2 + \ldots + p^k$ справедливы только для смесей, т. е. таких систем, различные компоненты которых занимают один и тот же участок пространства.

4°. За параметры однородной системы постоянного состава всегда могут быть приняты три экстенсивные величины: масса m, объем V и энтропия S. Тогда при $m = \text{const}$ приращение внутренней энергии согласно (19-32) выразится так:

$$dU = TdS - pdV,$$

где dS и dV — приращения экстенсивных признаков, а T и p — интенсивные признаки.

Если состав и масса i-той фазы могут изменяться, то опять-таки в качестве параметров могут быть приняты одни только экстенсивные величины: объем V_i, энтропия S_i этой фазы и массы $m_i^1, m_i^2, \ldots, m_i^k$ ее компонентов.

При этом приращение внутренней энергии будет [см. (19-91)].

$$dU_i = T_i dS_i - p_i dV_i + \mu_i^1 dm_i^1 + \mu_i^2 dm_i^2 + \ldots + \mu_i^k dm_i^k, \quad (20\text{-}8)$$

где $\mu_i^1, \mu_i^2, \ldots, \mu_i^k$ — химические потенциалы компонентов.

Как мы видим, и в этом случае под знаком дифференциалов находятся только экстенсивные величины; коэффициентами же при дифференциалах являются величины интенсивные.

Как бы сложна ни была система, состоящая из частей, для каждой части будет иметь место соотношение (20-8), а так как внутренняя энергия всей системы равна сумме внутренних энергий частей и то же относится к энтропии, объему и т. д., то мы приходим к следующему общему результату.

[20-А]. Элементарное приращение внутренней энергии всякой системы может быть выражено в виде суммы произведений

$$dU = \Sigma z_i dZ_i,$$

в которой под знаком дифференциалов находятся только экстенсивные величины, а коэффициентами служат интенсивные величины.

5°. Очевидно, чем больше слагаемых в сумме правой части [20-А], тем у нас больше способов изменять внутреннюю энергию системы.

Так, например, внутреннюю энергию каждой фазы системы можно согласно (20-8) изменять следующими способами: увеличить объем, уменьшить энтропию, увеличить или уменьшить каждую из масс $m_i^1, m_i^2, \ldots, m_i^k$

И наоборот, чем большее число экстенсивных величин постоянно, тем больше число равных 0 дифференциалов и тем меньше число слагаемых суммы [20-А], следовательно, тем меньше способов изменять внутреннюю энергию системы.

Каждый раз, когда уменьшается число способов изменения внутренней энергии вследствие того, что один из экстенсивных параметров становится постоянным, мы говорим, что на систему наложена связь.

Наложить связь, ввести связь — это значит воспрепятствовать изменению одного из экстенсивных параметров, дифференциал которого входит в выражение [20-А] приращения внутренней энергии.

Примеры связей. Когда в обратимом процессе $dS = 0$, то невозможно поступление тепла в систему, следовательно, наложена связь. Препятствовать изменению объема — значит наложить связь. Препятствуя (путем устройства полупроницаемой диафрагмы или как-нибудь иначе) переходу компонента из одной фазы в другую, мы вводим в систему связь и т. д.

6°. В механике числом связей определяется число степеней свободы (так, например, число степеней свободы свободной точки равно 3, число степеней свободы точки, не могущей сойти с прямой линии, равно 1, так как, если прямую принять за ось Ox и представить прямоугольную координатную систему $Oxyz$, то связями явятся два условия

$$y = 0 = \text{const}, \quad z = 0 = \text{const},$$

Вариантность в правиле фаз то же иногда называется числом степени свободы.

Может возникнуть представление о родственности понятий „термодинамическая связь“ и „вариантность“.

В действительности эти понятия не являются родственными. Это видно из следующего:

вариантность (в правиле фаз) — это число независимых интенсивных признаков (t, p, весовые или молярные доли), от которых зависит равновесие системы;

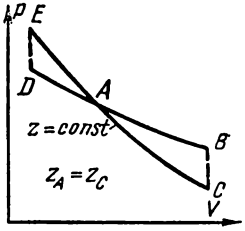
термодинамическая же связь состоит в том, что считают постоянным какой-нибудь экстенсивный признак, дифференциал которого входит в выражение элементарного приращения внутренней энергии.

20-3. ЗАКОНЫ СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ, НЕПОСРЕДСТВЕННО ВЫВОДИМЫЕ ИЗ ПОСТУЛАТА ТОМСОНА

1°. Одна группа законов смещения равновесия может быть выведена непосредственно из постулата Томсона. Эта группа содержит закономерности, имеющие место при обратимо-адиабатическом или обратимо-изотермическом изменении объема

и давления систем, находящихся в устойчивом равновесии.

Нам придется рассматривать циклы с одним источником. Как известно (§ 12-3), те обратимые процессы, из которых могут быть образованы такие циклы, должны быть или изотермическими, или адиабатическими (изэнтропическими); необратимые же процессы, участвующие в таких циклах, могут быть любыми. Для краткости и гибкости общих формулировок условимся называть обратимые процессы, из которых может быть образован цикл с одним источником, l-процессами. Согласно (20-2), (20-3) на диаграмме $p-V$ линии l-процессов спускаются слева направо.



Фиг. 20-1.

Пусть (фиг. 20-1) B — состояние устойчивого равновесия, в котором объем равен V_B, а BA — элементарный l-процесс, в течение которого объем системы уменьшается. В состоянии A наложим на систему какую-нибудь связь, состоящую в постоянстве экстенсивной величины Z, отличной от объема, и станем обратимым образом увеличивать объем. Так как наложение связей изменяет характер системы, то линия AC, по которой происходит увеличение объема, вообще не совпадает с линией AB. Процесс AC останавливаем в точке C, в которой объем $V_C = V_B$ и которая находится бесконечно близко от B. Состояние C при наличии наложенной в A связи $Z = \text{const}$ является состоянием устойчивого равновесия. Удалим связь; тогда C перестанет быть состоянием равновесия и вследствие этого должен начаться необратимый процесс.

Система, отклоненная бесконечно мало от состояния устойчивого равновесия B, может удержаться в новом состоянии C только благодаря наложению новой связи или приложению новой силы; если такой связи или такой силы нет, то система из C возвращается в B.

Отсюда ясно, что по удалении связи $Z = \text{const}$ начнется необратимый процесс, который переведет систему из C в состояние B и таким образом завершится цикл $BACB$. Мы предполагаем, что это — цикл с одним источником, температура которого равна температуре t_B в состоянии B.

Ввиду необратимости процесса CB весь цикл $BACB$ необратим, и поэтому согласно второму началу внешняя работа должна быть положительной: $W_e > 0$.

Обратимость процессов BA и AC требует, чтобы в этих процессах внешнее давление и давление системы были равны, а в этом случае

$$W_e = W_{eBA} + W_{eAC},$$

так как CB — изохора и $W_{eCB}=0$. В процессе BA объем уменьшается, $W_{eBA}>0$, а в процессе AC объем возрастает и $W_{eAC}<0$. Следовательно,

$$W_e = W_{eBA} - |W_{eAC}|$$

и W_e может быть положительной только, если линия процесса BA расположена выше AC.

Нам удобно сравнивать друг с другом не линии BA и AC, а линии AB и AC; это вполне возможно, так как ввиду обратимости этих процессов можно процесс BA представить и в обратном направлении. Примем во внимание, что AB и AC являются l-процессами и согласно сказанному в начале § 20-3 обе линии должны спускаться слева направо; поэтому если линия AC расположена ниже AB, то она должна быть более крутой, чем AB.

Если бы мы заменили обратимые процессы BA и AC обратимыми процессами DA и AE, то получили бы цикл $DAED$, в котором изохорный процесс ED должен быть необратим и снова $W_e>0$ (так как $DAED$ — цикл с одним источником). Но теперь окажется, что линия EA процесса со связью расположена выше линии DA процесса без связи, т. е. опять-таки AE круче AD.

Таким образом, мы пришли к выводу:

> [20-Б]. На диаграмме p—V линия (AC, AE) обратимого l-процесса с дополнительной связью круче линии обратимого l-процесса (AB, AD) без этой связи.

Это очень важный закон смещения равновесия, применяемый во всех случаях изменения объема или давления в изотермических и адиабатических процессах, начинающихся из состояния устойчивого равновесия. Этот закон может быть выражен посредством нескольких, отличных друг от друга по виду, неравенств.

2°. Обратимые процессы AB и AC отличаются друг от друга только тем, что в течение процесса AC на систему наложена дополнительная связь $Z=\text{const}$, которая отсутствует в течение процесса AB, все же те связи, которые были наложены на систему в течение процесса AB, сохраняются.

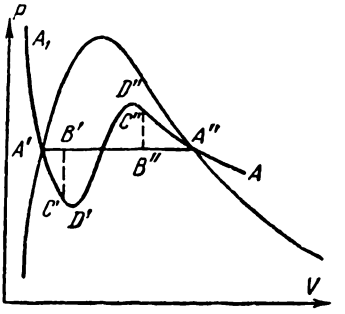
Так, например, если AB—изотермический процесс, в котором изменяется состав системы, то дополнительная связь, налагаемая на систему в течение процесса AC, может состоять в условии $S=\text{const}$, согласно которому AC — обратимая адиабата. Этот случай был нами рассмотрен и было показано, что обратимая адиабата должна быть круче обратимой изотермы, что вполне совпадает с выводом [20-Б].

Но дополнительная связь может состоять также и в том, что в изотермическом процессе AC изменение состава не раз-

решается; тогда из [20-Б] вытекает, что на диаграмме $p-V$ линия обратимого изотермического процесса без изменения состава круче линии изотермического процесса, в котором состав подвержен изменению.

Можно, конечно, одновременно наложить не одну, а несколько связей; например, в рассматриваемом случае можно предположить, что процесс AC одновременно и адиабатичен и происходит без изменения состава.

Если процесс AB — обратимо-адиабатический ($S=\text{const}$), то согласно сказанному эта связь ($S=\text{const}$) должна быть сохранена и в течение процесса AC (т. е. AC не может быть изотермическим процессом), а налагаемая на систему в течение процесса AC дополнительная связь может состоять в постоянстве состава.



Фиг. 20-2.

Число дополнительных связей, налагаемых на систему в течение процесса AC, может быть каким угодно: но обыкновенно наиболее интересные результаты получаются при введении только одной дополнительной связи. От природы дополнительной связи зависит, насколько процесс AC окажется круче процесса AB. Но какова бы ни была природа связи, линия AC всегда должна быть круче линии AB.

3°. Выше мы видели, что если AB—изотерма, а связь выражается условием $S=\text{const}$, то AC будет обратимой адиабатой и тогда из [20-Б] вытекает (20-6).

Проверим [20-Б] еще раз на уже знакомом примере. При изотермическом расширении ненасыщенной жидкости на участке A_1A' пар образоваться вовсе не может (фиг. 20-2); по достижении A' дальнейшее увеличение объема изобразится или прямой $A'A''$, параллельной оси объемов, или линией $A'C'$, являющейся продолжением A_1A'. В процессе $A'B'$ образуется пар, вся система находится в состоянии насыщения. В процессе $A'C'$ пар не образуется, система представляет ненасыщенную жидкость. В течение процесса $A'B'$ на систему связь не наложена, ее состав изменяется. В течение процесса $A'C'$ на систему наложена связь, состоящая в постоянстве массы (m') жидкости: $m'=\text{const}$. Линия со связью оказывается круче линии без этой связи.

То же самое имеет место при изотермическом сжатии ненасыщенного пара: после изотермического сжатия (по линии AA'') оно может продолжаться или по линии $A''B''$ с образованием жидкости, или по линии $A''C''$, по которой пар (газ)

находится в ненасыщенном состоянии и жидкость вовсе не образуется. Здесь процесс $A''B''$ происходит в системе, свободной от связи, а в течение процесса $A''C'$ на систему наложена связь, состоящая в постоянстве массы m'' пара.

Участок $D'D''$ изотермы, поднимающийся слева направо, представляет неосуществимые состояния, так как в этих состояниях равновесие было бы неустойчивым.

20-4. НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ТЕОРЕМЫ [20-Б]

1°. Пусть связь, наложенная на систему в течение процесса AC, выражается в постоянстве экстенсивного признака Z; тогда $Z_A = Z_C$. В течение процессов AB и CB (фиг. 20-1) система свободна от этой связи, Z будет изменяться и $Z_B - Z_A = Z_B - Z_C$. Если состояния A, B, C бесконечно близки друг к другу, то разности $Z_B - Z_A$ и $Z_B - Z_C$ будут бесконечно малыми; положив

$$Z_B - Z_A = dZ,\ Z_B - Z_C = \delta Z, \tag{20-9}$$

имеем:

$$dZ = \delta Z. \tag{20-10}$$

Обратим еще внимание на то, что если в процессах AB и AC (фиг. 20-1) объем увеличивается, то AC лежит ниже AB, ввиду чего в изохорном процессе CB давление возрастает, т. е. $p_B > p_C$.

Это обстоятельство в соединении с (20-10) приводит к весьма полезной теореме.

> [20-В]. Пусть дополнительная связь, налагаемая на систему в течение l-процесса AC (фиг. 20-1), состоит в постоянстве экстенсивной величины Z. В этом случае изменение величины Z при увеличении объема в l-процессе AB равно изменению Z при изохорном повышении давления в процессе CB.

Приведем пример применения теоремы [20-В].

Пусть смесь газов, в которой возможна реакция по уравнению

$$\alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \alpha_3 E_3 = 0, \tag{20-11}$$

заключена в цилиндр с поршнем и находится в состоянии устойчивого равновесия. Обозначим числа граммолей газов E_1, E_2, E_3 соответственно через n_1, n_2, n_3 и положим $Z = n_3$. При $Z = n_3 = \text{const}$ состав смеси не может изменяться. Следовательно, связь $Z = n_3 = \text{const}$ выражается в постоянстве состава смеси.

Предположим, что процессы AB, AC и CB (фиг. 20-1) изотермичны. Так как в течение изотермического процесса AB система свободна от связи $Z = n_3 = \text{const}$, то n_3 может изменяться, т. е. будет происходить реакция, изменяющая состав смеси.

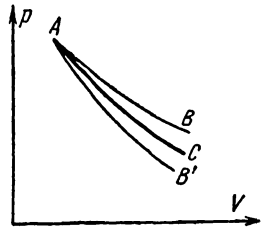
В каком направлении будет изменяться состав? Будет n_3 увеличиваться или уменьшаться? На этот вопрос дает совершенно точный ответ теорема [20-В].

Действительно, в процессах AB и CB изменения n_3 одинаковы. Но знак изменения δn_3 числа n_3 граммолекул газа E_3 в процессе CB легко установить из того, что в этом изохорно-изотермическом процессе давление должно возрасти, а это при $t = \text{const}$ и $V = \text{const}$ возможно только, если возрастет общее число n граммолей смеси ($n = n_1 + n_2 + \ldots + n_k$).

Таким образом, в процессе AB при $t = \text{const}$ и $dV > 0$ также и $dn > 0$ (где dn — изменение общего числа граммолей системы). Этот результат можно сформулировать так.

[20-Г]. Изотермическое увеличение объема равновесной газовой смеси может вызвать только такое изменение состава, при котором общее число граммолей смеси увеличивается.

Для смеси идеальных газов это заключение нами было получено в (19-54) совсем иным путем. Однако способ, к которому мы прибегли в § 19-5, применим только в случае смеси идеальных газов, а теорема [20-Г] справедлива и тогда, если смесь газов неидеальная.



Фиг. 20-3.

Обратим внимание на следующее. По соотношению (20-3) при вариантности, превышающей единицу, в системе, находящейся в состоянии устойчивого равновесия, изотермическое увеличение объема всегда вызывает уменьшение давления независимо от того, сопровождается увеличение объема изменением состава или нет. Пусть AC — та изотерма (фиг. 20-3), на которой состав газовой смеси постоянен, AB и AB' — те изотермы, на которых состав изменяется; на AB происходит реакция, вызывающая увеличение общего числа n граммолей, а на AB' — реакция, уменьшающая число n. Мы знаем из [20-В], что в действительности, когда происходит изменение состава смеси газов, то изотерма AB спускается слева направо медленнее, чем в том случае, когда реакция невозможна (линия AC). Таким образом, когда изменение состава возможно, изотермическое увеличение объема вызывает ту реакцию, ко-

торая уменьшает падение давления, вызванное одним только увеличением объема.

На этом основании [20-Г] и общую теорему [20-В] нередко называют „правилом модерации“ (modérer — делать умеренным). В § 20-6,2° будет приведено точное выражение этого правила.

Обычно рассматривают не процессы AB и CB, имеющие общий конец B (фиг. 20-4), а процесс AD, направленный так же, как и AB, и процесс CE, направленный, как и процесс CB.

По (20-10)

$$dZ = \delta Z$$

или

$$Z_B - Z_A = Z_B - Z_C.$$

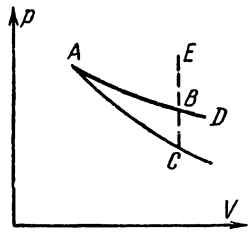
Но

$$Z_D - Z_A \neq Z_E - Z_C.$$

Однако обе эти разности $Z_D - Z_A$ и $Z_E - Z_C$ имеют один и тот же знак. Поэтому [20-В] можно высказать и так:

[20-В]. Если связь состоит в постоянстве экстенсивного признака Z, то изменения Z в l-процессе AD и процессе CE имеют один и тот же знак (фиг. 20-4).

2°. Рассмотрим другой пример. Пусть система состоит из соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и пара воды над ней. Предположим давление p настолько малым, что пар не может сгуститься в воду. Тогда единственно возможное изменение состава — это образование новой фазы, состоящей из соли $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, причем освобождающиеся три молекулы воды переходят в паровую фазу.



Фиг. 20-4.

Вопрос о том, образуется ли при изотермическом увеличении объема соль $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ и, если эта соль уже существует, как изменяются массы обеих солей при увеличении объема, можно выяснить, не применяя теоремы [20-В]. Действительно, при наличии обеих солей и пара воды имеем три фазы и два компонента (Na_2SO_4 и H_2O); поэтому система моновариантна, давление является функцией температуры [$p = \varphi(t)$] и постоянство температуры влечет постоянство давления.

Но изотермическое увеличение объема нашей системы может быть изобарным только тогда, если оно сопровождается увеличением массы пара. Таким образом, при сосуществовании трех фаз ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, пар воды) изотермическое увеличение объема приводит к разложению соли

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и увеличению количеств соли $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ и пара.

Однако наличие трех фаз возможно только тогда, когда давление и температура удовлетворяют условию $p = \varphi(t)$. Если p и t этому условию не удовлетворяют, то могут сосуществовать только две фазы (§ 19-11,3°) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и пар воды при $p > \varphi(t)$ или $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ и пар воды, если $p < \varphi(t)$.

Таким образом, в только что рассмотренном случае благодаря правилу фаз можно, не прибегая к [20-В], определить, в каком направлении изменяются массы фаз при изотермическом изменении объема, а в случае газовой смеси, рассмотренной в п. 1° настоящего параграфа, только пользуясь этой теоремой, мы могли установить направление изменения состава смеси при изотермическом изменении объема.

3°. Рассмотрим еще произвольную неоднородную систему, одна из фаз которой газообразная (а другие — жидкие или твердые). Так как удельный объем всякого газообразного компонента значительно больше удельного объема того же компонента в любой конденсированной (т. е. жидкой или твердой) фазе, то изобарное увеличение массы газообразной фазы всегда сопровождается увеличением объема всей системы, при постоянном же объеме системы увеличение массы газообразной фазы вызывает повышение давления. Отсюда приходим к очень важному положению.

> [20-Д]. При наличии в неоднородной системе газообразной фазы всякий обратимый l-процесс, увеличивающий объем системы, сопровождается увеличением массы этой фазы, если возможен переход вещества в газообразную фазу; процесс сопровождается уменьшением давления, если вариантность системы больше единицы.

Отмеченное уменьшение давления вытекает из (20-2) и (20-3). Короче [20-Д] можно выразить так, ограничиваясь изотермическими процессами:

Если вариантность больше единицы, то при $d_t V > 0$ также

$$d_t m_{газ} > 0, \text{ а } d_t p < 0. \qquad (20\text{-}12)$$

Здесь $m_{газ}$ — масса газообразной фазы.

Неоднородных систем с газообразной фазой очень много, поэтому [20-Д] и [20-12] имеют обширные применения.

20-5. ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРЕМЫ [20-Д]

1. Простейшие из систем, к которым применимы [20-Д] и (20-11), — двуфазные. Некоторые из них представляют весьма значительный интерес; одной такой системе посвящена гл. 21;

основные свойства двух других мы исследуем вкратце теперь.

Пусть система состоит из раствора нелетучих веществ в летучей жидкости и пара этой жидкости; например, раствор поваренной соли и сахара в воде и пар воды. Обозначим нижними индексами 1 и 2 соответственно жидкую и паровую фазы. Верхние индексы 1 и 2 отнесем к компонентам: A^1 — летучий компонент, а совокупность нелетучих компонентов мы будем рассматривать в качестве одного компонента A^2.

	В жидкой фазе	В газообразной фазе	Во всей системе
Массы A^1	m_1^1	m_2^1	$m^1 = m_1^1 + m_2^1 = \text{const}$
Массы A^2	m_1^2	m_2^2	$m^2 = m_1^2 + m_2^2 = \text{const}$

(20-13)

Массы m_1 и m_2 жидкой и паровой фаз и их дифференциалы равны:

$$\left.\begin{aligned} m_1 &= m_1^1 + m_1^2; \quad & dm_1 &= dm_1^1; \\ m_2 &= m_2^1; & dm_2 &= dm_2^1 = -dm_1^1 \end{aligned}\right\} \qquad (20\text{-}14)$$

Нам еще понадобятся весовые доли σ_1^1 и σ_1^2 компонентов A_1 и A_2 в жидкой фазе:

$$\sigma_1^1 = \frac{m_1^1}{m_1}, \quad d\sigma_1^1 = \frac{1-\sigma_1^1}{m_1^1} dm_1^1 \qquad (20\text{-}15)$$

Чтобы получить выражение для $d\sigma_1^1$, нужно при дифференцировании σ_1^1 заменить dm_1 через dm_1^1

Наконец, так как $\sigma_1^1 + \sigma_1^2 = 1$, то

$$d\sigma_1^2 = -d\sigma_1^1 \qquad (20\text{-}16)$$

Вариантность нашей системы больше единицы и, кроме того, летучий компонент может переходить из одной фазы в другую, поэтому [20-Д] и (20-11) применимы. Неравенства (20-11) можно переписать так.

При

$$\left.\begin{aligned} t = \text{const} \text{ и } dV > 0 \text{ имеем } dm_2 > 0; \\ dm_1 = dm_1^1 < 0; \ dp < 0. \end{aligned}\right\} \qquad (20\text{-}17)$$

Имея в виду, что при изменении знака dV все другие дифференциалы в (20-17) тоже изменят знаки, можем написать:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial m_1}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial m_1^1}\right)_t > 0. \qquad (20\text{-}18)$$

Обычно принято связывать между собой изотермические изменения не давления и масс m_1, m_1', а давления и состава жидкой фазы. Для этого обратим внимание на то, что весовая доля $\sigma_1' < 1$, поэтому в (20-15) $\dfrac{1-\sigma_1'}{m_1'} > 0$ и, следовательно, по (20-15) dm_1' и $d\sigma_1'$ — одного знака, а по (20-16) $d\sigma_1^2$ и dm_1' — разных знаков. Поэтому из (20-18) получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma_1'}\right)_t > 0; \tag{20-19}$$

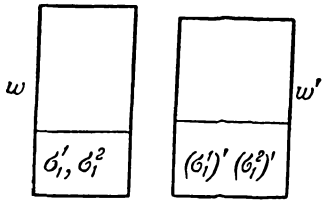
$$\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma_1^2}\right)_t < 0. \tag{20-20}$$

2°. Рассмотрим системы ω и ω', образованные компонентами A^1 и A^2 (фиг. 20-5), имеющие одинаковую температуру, но не одинаковые составы: в системе ω' весовые доли A^1 и A^2 в жидкой фазе — $(\sigma_1')'$ и $(\sigma_1^2)'$, а в ω эти доли соответственно равны σ_1' и σ_1^2. Предположим, что $(\sigma_1^2)'$ больше, чем σ_1^2. В которой из этих систем давление больше? На этот вопрос и отвечают (20-19) и (20-20); согласно (20-20) при $d_t\sigma_1^2 > 0$ должно быть $d_t p < 0$:

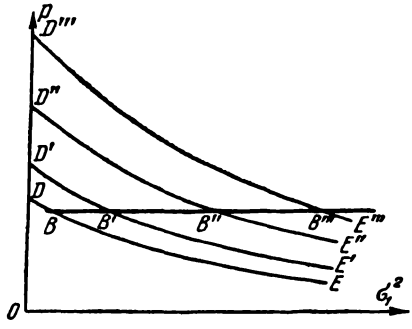
[20-Е]. Изотермическое увеличение весовой доли нелетучего растворимого уменьшает давление пара растворителя над раствором.

Из [20-Е] следует, что в системе ω' давление p' пара меньше, чем в системе ω, так как $(\sigma_1^2)' > \sigma_1^2$.

Представим систему жидкость—пар, образованную компонентом A^1, причем температуре t соответствует давление p_1, где p_1 — возрастающая функция t. Пусть $OD = p_1$ (фиг. 20-6). Начнем вводить при $t = \text{const}$ в жидкость нелетучий компо-



Фиг. 20-5.



Фиг. 20-6.

нент A^2; согласно (20-20) и [20-Е] давление должно уменьшаться при увеличении весовой доли A^2 в жидкой фазе. Поэтому на диаграмме $p-\sigma_1^2$ изотерма будет иметь вид кривой DE, спускающейся слева направо.

Повторим этот опыт при различных температурах t, t', t'', t''', причем $t<t'<t''<t'''$. Давления системы жидкость — пар, образованной компонентом A^1, $p_1=OD$, $p_1'=OD'$, $p_1''=OD''$, $p_1'''=OD'''$, соответствующие этим температурам, будут возрастать вместе с температурой изотермы, и мы получим на диаграмме $p-\sigma_1^2$ семейство изотерм DE, $D'E'$, $D''E''$, $D'''E'''$.

3°. По семейству изотерм можно установить, как изменяется при постоянном давлении температура с изменением состава жидкой фазы.

Проведем изобару $BB'B''B'''$. Точкам B, B', B'', B''' (слева направо) соответствуют температуры $t<t'<t''<t'''$.

Это означает, что

[20-Ж]. При изобарном увеличении весовой доли нелетучего растворимого увеличивается температура системы, состоящей из жидкого раствора и пара летучего растворителя.

Этот результат можно выразить так:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial \sigma_1^2}\right)_p > 0; \quad \left(\frac{\partial t}{\partial \sigma_1^1}\right)_p < 0. \tag{20-21}$$

[20-Ж] будет получен другим путем в § 20-9.

Так называемый „закон Рауля“ является количественным выражением [20-Ж], когда весовая доля нелетучего растворимого мала.

4°. Теперь представим, что летучие компоненты растворены в нелетучей жидкости и кроме того, образуют газообразную фазу. Например, система, образованная газами и нелетучей жидкостью, отчасти поглощающей эти газы.

Обозначив совокупность всех летучих компонентов через A^1, нелетучую жидкость — через A^2, а нижними индексами 1,2 — жидкую и газообразную фазы, мы снова получим (20-19) и (20-20) из (20-18). При этом σ_1^1 — это весовая доля летучего компонента в жидкой фазе, а p — давление смеси газов над раствором.

(20-19) может быть прочтено так (если принять $dp>0$ и $d\sigma_1^1>0$).

[20-З]. Изотермическое увеличение давления газов в газообразной фазе увеличивает весовую долю этих газов в нелетучем жидком растворителе.

Пусть в начале система состоит из одного только нелетучего растворителя A^2, образующего только жидкую фазу. Так как газообразной фазы еще нет, то давление газов $p=0$. При постепенном изотермическом введении этих газов давление будет возрастать, вводимые газы будут отчасти поглощаться жидкой фазой, вследствие чего будет возрастать их весовая доля σ_1^1.

Таким образом, на диаграмме $p-\sigma_1^1$ изотерма имеет вид кривой OD (фиг. 20-7).

Малую часть OE дуги всегда можно заменить ее хордой. Пусть в какой-нибудь точке K давление и весовая доля газов в жидкой фазе будут p_1 и σ_1^1. Очевидно,

$$\operatorname{tg}\alpha=\frac{p_1}{\sigma_1^1}=\varphi(t)=\text{const}, \tag{20-22}$$

где $\varphi(t)$ — неизвестная функция температуры изотермы OD.

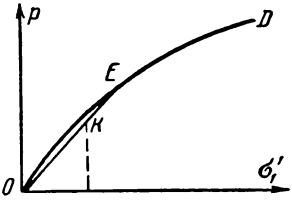
Из (20-22) непосредственно следует:

[20-3′]. При постоянной температуре и малых значениях весовой доли газов, растворенных в нелетучем жидком растворителе, эта весовая доля прямо пропорциональна давлению газов над растворителем.

Это — закон Генри, установленный им экспериментально.

5°. Заключения [20-Е] и [20-З] внешне отличны один от другого.

Первое относится к системе с летучим растворителем и нелетучим растворимым, а второе — к системе с летучим растворимым и нелетучим растворителем. Однако, если не подразделять компоненты на растворитель и растворимое, то нетрудно убедиться, что обе эти системы по существу не отличаются одна от другой, а именно: каждая из них состоит из жидкой фазы, образованной летучими и нелетучими компонентами, и газообразной фазы, образованной только летучим компонентом. Теоремы [20-Е] и [20-З] указывают на различие обеих систем, когда компоненты подразделяются на растворитель и растворимое.



Фиг. 20-7.

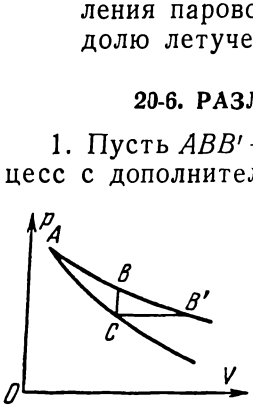
Пользование понятиями „растворитель“ и „растворимое“ имеет смысл только тогда, если весовая доля одного компонента близка к единице („растворитель“), а весовые доли всех остальных компонентов очень малы („растворимые“). Между тем подразделение компонентов на летучие и нелету-

чие сохраняют силу при любых значениях весовых долей. Но при таком подразделении обе рассмотренные системы, как только что было указано, одинаковы по характеру и должны подчиняться одной и той же общей закономерности. Этой закономерностью является (20-19), в которой верхний индекс 1 относится к летучему компоненту, а нижние индексы 1 и 2 — к раствору и газообразной фазе; (20-19) можно прочесть так:

[20-И]. В двухкомпонентной двухфазной системе с одним нелетучим компонентом изотермическое увеличение давления паровой (газообразной) фазы увеличивает весовую долю летучего компонента в жидкой фазе.

20-6. РАЗЛИЧНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕОРЕМЫ [20-Б]

1. Пусть ABB' — l-процесс (§ 20-3) „без связи", а AC — l-процесс с дополнительной связью $Z=\text{const}$ (фиг. 20-8). Согласно основной теореме [20-Б] AC круче ABB'. Это обстоятельство может быть выражено несколькими различными способами.



Фиг. 20-8.

Так как на диаграмме $p - V$ процессы изображаются кривыми, спускающимися слева направо, то в точке A касательные к обеим линиям образуют тупые углы α и α_c с осью Op. Обозначив через $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_l$ значение производной в процессе ABB' в точке A, а через $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{l,\,c}$ — значение производной в процессе AC в той же точке A, имеем:

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{tg}\alpha=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_l<0;\quad \operatorname{tg}\alpha_c=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{l,\,c}<0;\\ &\alpha_c>\alpha;\qquad 0<\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{l,\,c}:\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_l<1. \end{aligned}\right\} \tag{20-23}$$

Как известно, коэффициентом γ сжимаемости называется величина

$$\gamma=-\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$$

Таким образом, учитывая (20-23),

$$\left.\begin{aligned} &\gamma_l=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_l;\quad \gamma_{l,\,c}=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{l,\,c};\\ &\gamma_l>0;\quad \gamma_{l,\,c}>0;\quad 0<\gamma_{l,\,c}:\gamma_l<1. \end{aligned}\right\} \tag{20-24}$$

Следовательно, коэффициент сжимаемости в l-процессе с дополнительной связью меньше коэффициента сжимаемости

в l-процессе без связи, или иначе: наложение дополнительной связи уменьшает сжимаемость системы.

2°. l-процесс из точки A может быть совершен и в направлении увеличения объема и в направлении уменьшения объема. Мы теперь предполагаем отыскать такие выражения общей теоремы [20-Б], которые не зависят от направления l-процессов.

Предположим, что бесконечно близкие к A точки C, B, B' расположены по правую стороны от A:

$$V_B - V_A = dV; \quad p_B - p_A = dp; \quad Z_B - Z_A = dZ;$$
$$V_{B'} - V_A = d'V; \quad p_{B'} - p_A = d'p; \quad Z_{B'} - Z_A = d'Z.$$

Здесь значок означает приращение на участке AB'.

Проведем изобару CB' и элементарные приращения величин в изохорном процессе CB и в процессе CB' обозначим знаками δ и δ':

$$p_B - p_C = \delta p; \quad Z_B - Z_C = \delta Z;$$
$$V_{B'} - V_C = \delta' V; \quad Z_{B'} - Z_C = \delta' Z.$$

При увеличении объема в l-процессе давление системы, вариантность которой больше единицы, падает. Поэтому при $dV > 0$; $d'V > 0$ имеем $dp < 0$; $d'p < 0$.

Из фиг. 20-8 видно, что если AC круче ABB', то правее A в процессах CB и CB' $\delta p > 0$; $\delta' V > 0$.

Ввиду этого

$$dp\,\delta p < 0, \quad d'V\delta' V > 0 \tag{20-25}$$

Если, сохранив те же обозначения, рассмотреть точки c, b, b', расположенные левее A, то знаки всех дифференциалов изменятся; так, теперь $dp > 0$; $\delta p < 0$; $d'V < 0$; $\delta' V < 0$, но произведения $dp\,\delta p$ и $d'V\delta' V$ сохраняют свои знаки.

Отсюда ясно, что знаки неравенств (20-25) не зависят от направления l-процесса (без дополнительной связи).

Вспомнив, что в процессах AB и CB экстенсивная величина Z изменяется одинаково, и полагая, что, например, l-процесс является изотермическим, можем (20-25) формулировать так:

[20-К]. Если в двух процессах: обратимом, неизохорном, изотермическом и изохорно-изотермическом, изменения величины Z одинаковы, то изменения давления имеют разные знаки.

[20-Л]. Если в двух процессах: обратимом, изотермическом неизобарном и изобарно-изотермическом, изменения величины Z одинаковы, то изменения объема одинаковы по знаку.

20-7. ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ

1°. Реакции в смеси газов вообще сопровождаются изменением общего числа граммолей (например, $2CO+1O_2=2CO_2$), а иногда не вызывает изменений общего числа граммолей (например, $H_2+J_2=2HJ$). В первом случае при изохорно-изотермической реакции давление изменяется и поэтому, если (фиг. 20-1) на изотерме AB происходит реакция, а на изотерме AC состав постоянен, то в изохорно-изотермическом процессе CB давление повышается от C к B: $p_B > p_C$.

В случае реакции, не изменяющей общего числа граммолей, изохорно-изотермическая реакция оказывается вместе с тем и изобарной, т. е. $p_B=p_C$. Вследствие этого точки B и C совпадают, а это приводит к совпадению линий AB и AC. Но на изотерме AC состав постоянен, поэтому на совпадающей с ней изотерме AB „без дополнительной связи" состав должен оказаться постоянным. Этот результат может быть высказан так:

[20-М]. Если изохорно-изотермическая реакция в газовой смеси не изменяет ее давления, то изотермическое изменение объема и давления смеси не вызовет реакции.

Иначе:

[20-М']. Если давление газовой смеси является функцией только температуры и объема (а не состава), то состав смеси может зависеть только от температуры (а не от давления и объема).

2°. Пусть Z — экстенсивная величина, постоянство которой является связью. Обобщая только что полученный результат, можно сказать:

[20-Н]. Если изохорно-изотермическое изменение Z не изменяет давления, то изотермическое изменение давления не изменяет величины Z.

[20-М] и [20-Н] являются весьма важными частными случаями теоремы [20-Б].

20-8. ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ТЕОРЕМА

1°. Существует другая группа закономерностей, аналогичных тем, которые выведены в § 20-3 — 20-7. Эта новая группа закономерностей касается влияния тепла и изменения температуры на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия.

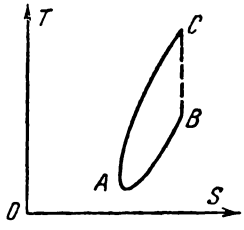
В основе новой группы закономерностей лежит простая теорема, к выводу которой переходим.

2°. Пусть цикл $BACB$, в течение которого внешняя работа равна нулю ($W_{eBACB}=0$), состоит из произвольного обратимого

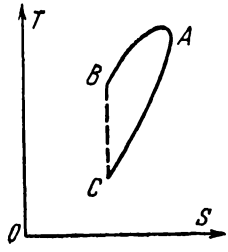
процесса BAC и необратимого изэнтропического процесса CB (фиг. 20-9 — 20-12).

Так как $W_{eBACB}=0$, то и теплота в течение всего цикла $Q_{BACB}=0$. Но $Q_{BACB}=Q_{BAC}+Q_{CB}$. Следовательно, Q_{BAC} и Q_{CB} должны быть противоположных знаков.

Покажем, что $Q_{CB}<0$. В необратимом процессе CB термическая однородность может сохраниться или нарушиться. В первом случае можно воспользоваться неравенством $TdS>DQ$ или $\int\limits_{CB} TdS > Q_{CB}$. Но $\int\limits_{CB} TdS=0$, так как процесс CB — изэнтропический; следовательно, $Q_{CB}<0$.



Фиг. 20-9.



Фиг. 20-10.

При нарушении термической однородности в течение процесса CB последняя должна восстановиться в состоянии B, так как процесс BAC — обратимый и поэтому состояние B — равновесное.

Но из [14-Г] ясно, что всякое адиабатное приближение к термической однородности приводит к увеличению энтропии. Таким образом, сохранение постоянства энтропии возможно только тогда, если в течение процесса CB теплота отрицательна, $Q_{CB}<0$.

Итак, в обоих возможных случаях $Q_{CB}<0$; поэтому $Q_{BAC}>0$.

Весьма важно помнить, что необратимый изэнтропический процесс может быть осуществлен только в одном направлении и именно в том (CB), которому соответствует отрицательная теплота; процесс BC неосуществим.

Нужно также иметь в виду, что при нарушении термической однородности процесс CB может быть изображен на диаграмме $T-S$ только условно.

3°. Теплота обратимого процесса BAC, в котором $S_B=S_C$, выражается на диаграмме $T-S$ площадью $BACB$ (фиг. 20-9 и 20-10).

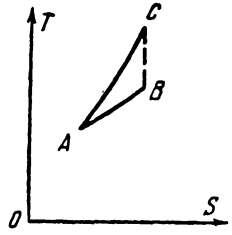
Так как $Q_{BAC} > 0$, то мы получаем теорему:

[20-О]. Если в цикле $BACB$ имеется необратимый изэнтропический участок CB, а $W_{eBACB}=0$, то в любой точке обратимого процесса BAC:

энтропия меньше S_B при $t_C > t_B$;

энтропия больше S_B при $t_C < t_B$.

Вот пример цикла $BACB$. В состоянии B система представляет насыщенный раствор соли в воде; соль такова, что растворимость возрастает с повышением температуры.



Фиг. 20-11.

При обратимом изохорном понижении BA температуры (фиг. 20-11) часть соли выпадет вследствие уменьшения растворимости в виде осадка. Отделив осадок упругой, непроницаемой для материи диафрагмой, мы воспрепятствуем последнему растворяться при последующем изохорном повышении AC температуры. Таким образом, AC будет обратимым процессом со связью. Состояние C выберем так, что $S_C=S_B$; удалим диафрагму: произойдет необратимое изэнтропическое растворение осадка и система вернется в состояние B однородного насыщенного раствора.

4°. Выполнить условие $W_{eBACB}=0$ можно различными способами, из которых самыми простыми являются два:

а) в течение всего цикла объем системы остается постоянным, т. е. цикл является изохорным;

б) в течение всего цикла внешнее давление поддерживается постоянным

$$f=\text{const};\quad DW_e=-f\,dV;\quad W_{eBACB}=-f\oint dV=0.$$

В последующем (§ 20-9) мы будем рассматривать только такие циклы, в течение которых или $V=\text{const}$, или $f=\text{const}$.

Для краткости и гибкости формулировок общих закономерностей условимся называть обратимые процессы, из которых можно образовать цикл, удовлетворяющий условию $W_e=0$, λ-процессами.

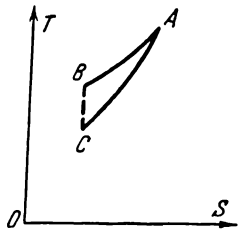
Таким образом, два различных изохорных или различных изобарных ($f=p=\text{const}$) обратимых процесса, происходящих в одной системе, будут называться λ-процессами.

Мы уже знаем из § 16-2, что на диаграмме $T-S$ линии всех λ-процессов поднимаются слева направо.

20-9. ЗАКОН СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ, АНАЛОГИЧНЫЙ [20-Б]

1°. Представим, что в течение всего цикла $BACB$ постоянным оказывается или объем системы, или внешнее давление ($f=p=\text{const}$); тогда $W_{eBACB}=0$ и теорема [20-О] применима.

Пусть B — состояние устойчивого равновесия, а в λ-процессе BA энтропия изменяется (увеличивается на фиг. 20-12, уменьшается на фиг. 20-11). В состоянии A на систему накладывается дополнительная связь Z и совершается λ-процесс AC, изменяющий энтропию в обратном направлении, так $S_C=S_B$. Состояние C является устойчивым при наличии связи $Z=\text{const}$. По удалении связи равновесие нарушится (см. § 18-1 и 20-3) и произойдет необратимое изэнтропическое возвращение к состоянию равновесия B без связи.



Фиг. 20-12.

Так как на диаграмме $T-S$ линии всех λ-процессов поднимаются слева направо, то на основании [20-О] линии BA, AC, CB должны расположиться, как указано на фиг. 20-11 и 20-12 (см. соответственно фиг. 20-9 и 20-10). Очевидно, вместо BA можно рассматривать процесс AB. На обеих фигурах AC круче AB.

Таким образом, мы пришли к теореме:

> [20-П]. На диаграмме $T-S$ линия λ-процесса (AC) с дополнительной связью круче линии λ-процесса (AB) без этой связи.

Этот результат — совершенно общий, вполне совпадает по форме с [20-Б] и представляет еще один закон смещения равновесия, имеющий столь же широкую область применений, как и [20-Б].

При пользовании этой теоремой нужно ясно представлять, в чем состоит отличие двух λ-процессов AB и AC (§ 20-3).

2°. Обозначим через C_λ теплоемкость процесса AB без связи, а через $C_{\lambda,c}$ — теплоемкость процесса AC с дополнительной связью; в состоянии A, в котором температура равна T,

$$C_\lambda=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_\lambda;\quad C_{\lambda,c}=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\lambda,c}$$

Но по теореме [20-П] линия AC круче AB, т. е. в точке A касательная к AC образует с осью абсцисс больший угол, чем касательная к AB; таким образом,

$$\left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_{\lambda,c}>\left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_\lambda \text{ или } \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_\lambda>\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\lambda,c}$$

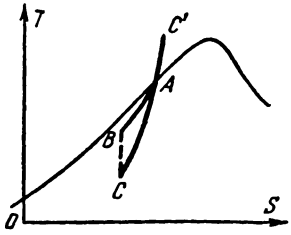
и

$$C_\lambda : C_{\lambda, c} > 1. \tag{20-26}$$

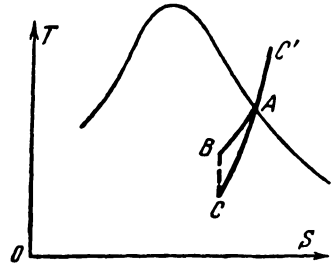
Это означает:

[20-Р]. В устойчивом состоянии системы теплоемкость λ-процесса с дополнительной связью положительна и меньше теплоемкости в λ-процессе без связи.

Пусть, например, жидкость находится в состоянии A (фиг. 20-13) на нижней предельной кривой; связь состоит в постоянстве массы жидкости (т. е. невозможно образование пара), а λ-процессы AC и AB — изохорные. По теореме [20-Р] имеем:



Фиг. 20-13.



Фиг. 20-14.

В состоянии A теплоемкость обратимого изохорного понижения температуры жидкости без образования пара меньше, чем когда изохорное понижение температуры сопровождается образованием пара.

На плавной кривой $C'AC$ в точке A теплоемкость не зависит от направления процесса (от A к C или от A к C'); оба процесса (AC' и AC) происходят без образования пара. Поэтому предыдущий результат можно формулировать так:

[20-С]. В устойчивом состоянии жидкости, изображаемом точкой на нижней предельной кривой, теплоемкость обратимого изохорного процесса без образования пара меньше теплоемкости изохорного обратимого процесса, сопровождаемого образованием пара.

То же самое справедливо для пара, состояние которого изображается точкой на верхней предельной кривой (фиг. 20-14).

[20-С']. В состоянии A теплоемкость обратимого изохорного процесса без образования жидкости меньше теплоемкости такого же процесса, сопровождаемого образованием жидкости.

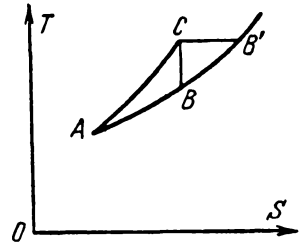
Этот результат был нами получен в § 8-5 совершенно другим путем.

Приняв, что связь состоит в постоянстве состава, из [20-Р] получим результат, частными случаями которого являются теоремы [20-С] и [20-С′]:

[20-Т]. В устойчивом состоянии системы теплоемкость всякого λ-процесса, происходящего без изменения состава системы, меньше теплоемкости такого же λ-процесса, в течение которого состав изменяется.

Это положение справедливо при любом характере изменения состава и может быть применено к химическим изменениям, изменениям масс фаз, к изменениям весовых долей компонентов в растворах и т. д.

3°. Переходя к другим следствиям [20-О], следует прежде всего заметить, что обратимое изменение энтропии всегда связано с сообщением системе положительного или отрицательного тепла и поэтому направление процессов AB и AC может быть определено не только по знаку приращения энтропии, но и по знаку сообщенного тепла.



Фиг. 20-15.

Пусть AC — линия λ-процесса с дополнительной связью. Проведем изотерму CB' и линию λ-процесса AB продолжим до B' (фиг. 20-15). Предположим, что связь состоит в постоянстве величины Z. Процессы AC, AB', CB' — элементарные; приращения Z в процессах AB' и CB' обозначим соответственно через $d'Z$ и $\delta'Z$:

$$Z_{B'} - Z_A = d'Z; \quad Z_{B'} - Z_C = \delta'Z.$$

Как было объяснено в § 20-4, $d'Z = \delta'Z$. Приращения энтропии в тех же процессах AB' и CB' равны:

$$S_{B'} - S_A = d'S; \quad S_{B'} - S_C = \delta'S.$$

Так как AC круче AB, то, как это видно на фиг. 20-15, при $d'S > 0$ также $\delta'S > 0$.

Если бы изменение Z на $\delta'Z$ по линии CB' было обратимым, то его скрытая теплота оказалась бы положительной.

Исходя из этого, можно [20-П] высказать так:

[20-У]. В λ-процессе „без связи“ сообщение системе положительного тепла вызовет такое изменение экстенсивной величины Z, скрытая теплота которого положительна.

Но сообщение положительного тепла в λ-процессе всегда сопровождается повышением температуры системы (так как

теплоемкости C_v или C_p λ-процессов всегда положительны). Поэтому [20-У] вполне эквивалентно следующему положению:

[20-Ф]. В λ-процессе „без связи", сопровождающемся повышением температуры, происходит такое изменение экстенсивной величины Z, скрытая теплота которого положительна.

В § 19-5 мы видели, что при повышении температуры газовой смеси происходит та именно реакция, скрытая теплота которой положительна. Это — частный случай [20-Ф]. Имея в виду изменения состава в любой системе как при повышении температуры, так и при ее понижении, можно [20-Ф] высказать так:

[20-Ф']. Если в λ-процессе „без связи" температура изменяется, то происходит то изменение состава, знак скрытой теплоты которого совпадает со знаком изменения температуры.

Рассмотрим для примера систему (§ 20-5), состоящую из раствора нелетучих веществ в летучей жидкости и пара этой жидкости. Здесь изменение состава может состоять или в увеличении массы пара (и одновременном увеличении весовой доли нелетучих компонентов в растворе), или, наоборот, в уменьшении массы пара (и одновременном уменьшении весовой доли нелетучих веществ в растворе). Какое из этих изменений состава будет иметь место при повышении температуры? Согласно [20-Ф] при $dt > 0$ скрытая теплота изменения состава должна быть положительной, а это может быть только скрытая теплота парообразования, так как скрытая теплота перехода пара в раствор отрицательна.

Следовательно, при изобарном увеличении температуры должна увеличиться весовая доля нелетучих веществ в растворе или, что то же, должна уменьшиться весовая доля растворителя (летучего компонента) в растворе.

Этот результат совпадает с [20-Ж], полученным другим путем.

В качестве другого примера рассмотрим изобарное или изохорное растворение: в случаях, когда скрытая теплота (изохорного или изобарного) растворения положительна, повышение температуры вызывает растворение нового количества вещества. т. е. растворимость — возрастающая функция температуры.

4°. Теорему [20-П] можно выразить и посредством неравенств

$$\left.\begin{aligned} d'S\delta'S &> 0; \\ dt\delta t &> 0. \end{aligned}\right\} \qquad (20\text{-}27)$$

Здесь

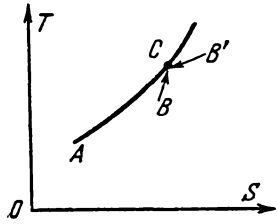
$$d'S=S_{B'}-S_A;\quad \delta'S=S_{B'}-S_C;$$

$$dt=t_B-t_A;\quad \delta t=t_B-t_C.$$

5°. Весьма важен частный случай, аналогичный описанному в § 20-7.

Представим систему, в которой обратимо-адиабатическое изменение состава может быть и изотермическим (или обратимое изотермическое изменение состава может быть и адиабатическим: скрытая теплота равна нулю).

В этом случае (фиг. 20-16) в процессе CB приращение температуры $\delta t=0$ или в процессе CB' приращение энтропии $\delta'S=0$, т. е. линии AB и AC совпадают; вследствие этого (аналогично [20-M] и [20-H]) в λ-процессе „без связи" сообщение системе тепла (и изменение энтропии и температуры) не вызовет изменения состава.



Фиг. 20-16.

6°. Здесь были изложены две группы законов смещения устойчивого равновесия: законы изменений, вызываемых обратимым изотермическим и адиабатическим изменениями давления и объема (§ 20-3 — 20-7), и законы изменений, вызываемых обратимыми изохорными и изобарными изменениями температуры и энтропии.

Существуют и другие законы смещения равновесия, связанные с изменением массы всей системы, но они в этой книге не изложены.

ЗАДАЧИ

20-1. Доказать, что модуль обратимо-адиабатического растяжения больше модуля изотермического растяжения.

20-2. Одно основание упругого цилиндра закреплено, а к другому приложены растягивающая сила P, параллельная оси и крутящий момент M, также параллельный оси. В равновесном состоянии длина оси равна l, а одно основание повернуто относительно другого на угол φ.

Показать, что: 1) модуль изотермического растяжении при $\varphi=\text{const}$ больше такого же модуля при $M=\text{const}$; 2) модуль изотермического кручения при $l=\text{const}$ больше такого же модуля при $P=\text{const}$.

20-3. Согласно § 19-4 изохорно-изотермическое введение или удаление нейтральных идеальных газов не влияет на состав активных газов в равновесном состоянии.

Показать, что при изобарно-изотермическом увеличении числа граммолей нейтральных газов равновесной смеси происходит реакция, приводящая к увеличению общего числа граммолей активных газов.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЕРВАЯ

ДВУХФАЗНЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СМЕСИ

21-1. ДВУХФАЗНЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СМЕСИ

Несколько компонентов иногда образуют однородную смесь, т. е. одну фазу. Так как одни и те же компоненты могут образовать смеси, отличающиеся как по составу, так и по агрегатному состоянию, то часто встречаются неоднородные смеси, состоящие из нескольких фаз.

Примерами могут служить системы, в которых и жидкая и газообразная фазы состоят из O_2, N_2 и CO_2, или системы, состоящие из двух жидких фаз, образованных водой, фенолом и анилином.

Неоднородная система, каждая из фаз которой является смесью одних и тех же двух компонентов, называется двойной (бинарной).

Простейшие из двойных систем — двухфазные. Примерами таких систем являются те, в которых O_2 и N_2 образуют жидкую и газообразную фазы, или те, в которых такие фазы состоят из N_2 и CO, из метана и водорода, метана и этилена, воды и спирта. Система, в которой вода и эфир образуют две различные жидкие смеси, тоже является двойной двухфазной смесью.

В последующем газообразную фазу мы будем называть также и паровой.

Двухфазные двойные смеси, одна из фаз которых паровая, во многом сходны с однокомпонентными системами жидкость—пар. С такими смесями очень часто приходится иметь дело в химической технологии. В технике нет средств, позволяющих выделить один из компонентов из однофазной газовой или жидкой смеси.

Выделение какого-либо компонента (например, кислорода из воздуха), однако, возможно, когда смесь—двойная. В этом заключается большое значение двойных смесей для технологии и техники.

В настоящей книге рассматриваются только двухфазные двойные смеси с паровой фазовой, хотя теория построена так, что применима и к другим двойным смесям и может быть легко распространена на многокомпонентные двухфазные смеси

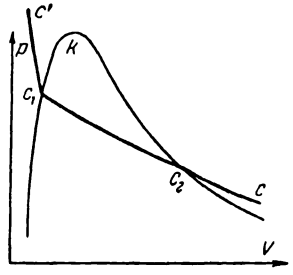
21-2. СРАВНЕНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ

1°. Два компонента (A и B) могут образовать различные системы: при очень малых давлениях мы обычно имеем однородную смесь в состоянии газа. При очень больших давлениях

и невысоких температурах эта смесь тоже будет однородной, но уже в жидком состоянии.

Наконец, всегда можно подобрать давление и температуру так, чтобы два компонента образовали две смеси: жидкую и газообразную, могущие сосуществовать друг с другом. Это и будет двойная двухфазная смесь с паровой фазой. Такая система [два компонента, две фазы, см. (19-105)]—бивариантна. Однородная двухкомпонентная смесь в жидком или газообразном состоянии—тривариантна. Однокомпонентная же система моновариантна при двух фазах и бивариантна, когда она однородна.

2°. Изотермическим изменением объема и давления можно двухкомпонентную смесь перевести из однородного газообразного состояния в однородное жидкое состояние таким же образом, как и однокомпонентную систему. Однако ввиду различной вариантности этих систем их изотермы неодинаковы. Неодинаковость изотерм ведет к ряду других отличий.



Фиг. 21-1.

Разберем вопрос более подробно.

Если между компонентами A и B реакция невозможна, то никакие изменения температуры, давления и объема не могут изменить состав однородной — жидкой или газообразной — смеси до тех пор, пока система остается однородной, т. е. до момента образования другой фазы. Поэтому при изотермическом изменении объема однородная двухкомпонентная система должна вести себя так, как однокомпонентная однородная система.

Если газообразную двухкомпонентную смесь, находящуюся под очень малым давлением, подвергнуть изотермическому сжатию, то (фиг. 21-1) участок cc_2 изотермы вполне напоминает участок изотермы однокомпонентного газа; до c_2 смесь находится в газообразном состоянии; в точке c_2 начинается образование жидкой смеси. При этом система становится двухфазной и бивариантной.

В моновариантных системах изотермическое изменение объема не вызывает изменения давления [ввиду того, что $p=\varphi(t)$]; во всех же системах, вариантность которых больше единицы, изотермическое уменьшение объема приводит к увеличению давления. Поэтому участок c_2c_1 изотермы, соответствующий уменьшению объема двойной смеси, тоже криволинейный, поднимающийся от c_2 к c_1. В точке c_2 касательная к изотерме претерпевает резкое изменение направления. Участок c_2c_1 более пологий, чем участок cc_2 По мере приближения к точке c_1 масса пара уменьшается, масса жидкой

смеси возрастает; в точке c_1 вся система представляет однородную жидкую смесь и становится снова тривариантной. При дальнейшем уменьшении объема давление быстро возрастает: участок c_1c изотермы напоминает соответствующий участок изотермы однокомпонентной системы, представляющей однородную (ненасыщенную) жидкость. В точке c_1 касательная претерпевает резкое изменение направления; линия c_1c' значительно круче участка c_2c_1 изотермы.

То обстоятельство, что два крайних участка c_1c' и cc_2 изотермы оказываются более крутыми, чем ее средний участок c_2c_1, непосредственно вытекает из закона смещения равновесия [20-Б].

3°. Масса и состав однородной жидкой смеси на участке c_1c' неизменны и совпадают с массой и составом однородной газообразной смеси на участке cc_2. С момента начала образования жидкой смеси (в точке c_2) и до момента полного исчезновения паровой смеси (в точке c_1) масса жидкой смеси постепенно увеличивается за счет массы паровой смеси, а составы обеих фаз делаются различными и изменяются.

В изменении составов фаз легко убедиться, имея в виду, что двойная двухкомпонентная система бивариантна и поэтому давление может рассматриваться как функция температуры и состава одной из фаз. Так как на изотерме $t=\text{const}$ и на ее среднем участке (c_2c_1, фиг. 21-1) давление изменяется, то должен изменяться и состав фазы. Так как состав всей смеси остается неизменным, то составы обеих фаз не могут, изменяясь, быть одинаковыми.

21-3. ИЗОТЕРМЫ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ДИАГРАММЕ $p-V$

1°. Точка c_2 изотермы, в которой начинается образование жидкой фазы, называется „точкой росы“; точка c_1, в которой при продолжающемся изотермическом сжатии двойной смеси вовсе исчезает паровая фаза или в которой при изотермическом расширении жидкости по $c'c_1$ начинается образование пара, называется точкой кипения. Геометрическое место точек росы образует линию росы, аналогичную ветви пара однокомпонентной системы жидкость — пар; геометрическое место точек кипения образует линию кипения, аналогичную ветви жидкости системы жидкость — пар. Две эти линии вместе образуют плавную кривую, по виду вполне сходную с линией насыщения системы жидкость — пар. Назовем эту кривую линией насыщения двухкомпонентной системы. Внутри этой линии система неоднородна и состоит из двух фаз: жидкой смеси и газообразной (паровой) смеси. Вне этой линии система однородна и представляет или жидкую смесь, или газообразную.

2°. Несмотря на полное сходство формы линий насыщения двухкомпонентной и однокомпонентной систем, в верхней части этих линий одинаково расположенные точки не обладают одинаковыми свойствами.

Сравним, например, наивысшие точки k линии насыщения однокомпонентной и двухкомпонентной систем.

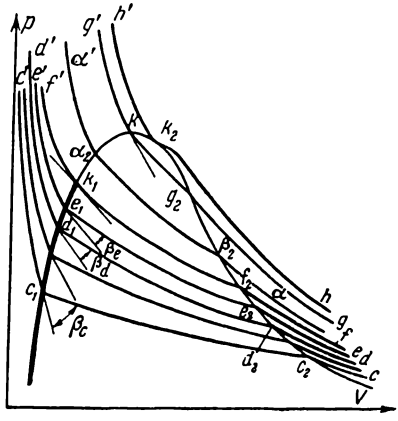
В однокомпонентной системе k — это критическая точка (фиг. 2-5):

1. В этой точке встречаются ветви жидкости и пара.

2. В точке k удельные объемы насыщенных жидкости и пара (а также удельные энтропии, удельные энергии и т. д.) равны друг другу.

3. Проходящая через k критическая изотерма касается в этой точке линии насыщения.

Наивысшая точка k линии $c_1e_1k_1kk_2e_2c_2$ насыщения двухкомпонентной системы этими свойствами не обладает (фиг. 21-2).*



Фиг. 21-2.

Действительно, линия кипения и линия росы двухкомпонентной системы встречаются в точке k_1, расположенной или левее, или правее точки k, т. е. та точка, в которой удельные объемы (и другие удельные величины) жидкой смеси и паровой смеси равны друг другу, не совпадает с наивысшей точкой k линии насыщения двухкомпонентной смеси. Иначе: линией кипения является не c_1e_1k, а $c_1e_1k_1$; таким же образом линией росы является не c_2e_2k, а $c_2e_2k_1$.

Изотерма, проходящая через точку k, не касается линии насыщения, а пересекает ее.

Касается же линия насыщения в точке k_2, расположенной правее k, изотерма hk_2h', температура t_{k_2} которой выше температуры t_k в точке k.

3°. Чтобы убедиться в сказанном, рассмотрим (фиг. 21-2) в порядке возрастания температур изотермы двухкомпонент-

---

* Толстая линия — ветвь жидкости, $k_1kk_2g_2e_2d_2c_2$ — ветвь пара. Изотермы, лежащие ниже $h'k_2h$, пересекают линию насыщения в двух точках. Углы, вершинами которых являются левые точки пересечения, обозначены буквой β (β_c, β_d, ... β_{k1}). Углы, вершинами которых являются правые точки пересечения (g_2,e_2,c_2), обозначены буквами γ и не показаны на этой фигуре.

ной системы, cc_2c_1c', dd_2d_1d', ee_2e_1e', ff_2k_1f', gg_2kg', соответствующие температурам $t_c<t_d<t_e<t_f<t_g<t_h$ и имеющие общие точки с линией насыщения этой системы. Обратим внимание на углы β_c, γ_c, β_d, γ_d, ..., образуемые средними участками этих изотерм с их крайними участками c_1c', c_2c и т. д.

Мы видим следующее: при повышении температуры углы β и γ сначала уменьшаются ($\beta_e<\beta_d<\beta_c$); на изотерме ff_2k_1f', $\beta_{k_1}=0$, $\gamma_{f2}\neq 0$. При дальнейшем повышении температуры углы β и γ малы, но отличны от нуля ($\beta_k\neq 0$, $\gamma_{g2}\neq 0$).

Так как $\beta_{k_1}=0$, то на изотерме ff_2k_1f' средний участок f_2k_1 и крайний левый участок k_1f' составляет одну плавную линию, имеющую в точке k_1 одну касательную. Это указывает на то, что обе фазы (жидкая и паровая) в точке k_1 имеют один и тот же удельный объем. На всех других изотермах углы β и γ не равны нулю, средний участок оказывается более пологим, чем крайние. Это означает, что вообще в точках ($c_1d_1e_1$) линии кипения удельные объемы жидкой и паровой фаз не равны друг другу. Только в точке k_1 при температуре $t=t_{k_1}$ эти удельные объемы (а вместе с тем и другие удельные величины жидкой и паровой фаз) одинаковы.

Перейдем теперь к рассмотрению средних участков изотерм. Эти участки на всех изотермах — кривые, монотонно поднимающиеся при уменьшении объема; поэтому ни на одном из средних участков нет точки, в которой касательная была бы параллельна оси объемов.

Вместе с тем при повышении температуры длина среднего участка уменьшается ($c_2c_1<d_2d_1<e_2e_1$, ...).

Очевидно, первая изотерма, на которой средний участок обращается в точку, касается линии насыщения (в точке k_2). Так как все средние участки спускаются слева направо, то точка k_2 должна находиться в той части линии насыщения, которая спускается слева направо, т. е. правее точки k.

По той же причине, по которой критическая изотерма однокомпонентной системы имеет в точке K точку перегиба, изотерма hk_2h' двухкомпонентной системы должна иметь точку перегиба в k_2.

Очевидно, те изотермы двухкомпонентной системы, температуры которых выше t_{k_2}, не имеют вовсе общих точек с линией насыщения c_1kc_2. Поэтому двухкомпонентная смесь, температура которой выше t_{k_2}, не может быть приведена в жидкое состояние посредством изотермического процесса. Таким образом, в случае двухкомпонентной смеси квадрант диаграммы $p-V$ разделяется на три области так же, как и в случае однокомпонентной системы, а именно:

в области, ограниченной осью давлений, линией кипения и частью k_1f' изотермы, двухкомпонентная система представляет однородную жидкую смесь; в области, расположенной направо от части k_1f' изотермы и линии росы $c_2d_2e_2k_1$, система является однородной газообразной смесью; наконец, внутри линии $c_1d_1e_1k_1kk_2e_2d_2c_2$ имеем двойную смесь, состоящую из жидкой и паровой фаз.

4°. Из изложенного следует, что на линии насыщения двухкомпонентной системы нет точки, имеющей все свойства точки K линии насыщения однокомпонентной системы жидкость — пар.

Из перечисленных в пункте 2° настоящего параграфа свойств свойствами 1, 2 наделена точка k_1, свойством 3 обладает точка k_2.

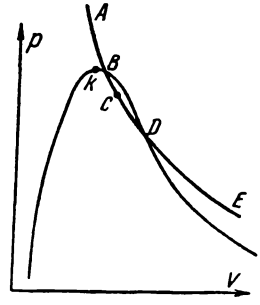
Таким образом, в точке k_1, где встречаются линия кипения и линия росы, удельные объемы (и другие удельные величины) жидкой смеси и паровой смеси равны друг другу; верхняя часть k_1f' изотермы, проходящей через k_1, отделяет область однородной жидкой смеси от области однородной газообразной смеси.

Изотерма, проходящая через точку k_2, касается в этой точке линии насыщения двухкомпонентной системы.

21-4. РЕТРОГРАДНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ И РЕТРОГРАДНОЕ ПАРООБРАЗОВАНИЕ

1°. Мы только что установили различие свойств линий насыщения однокомпонентной и двухкомпонентной систем, несмотря на полное сходство форм этих линий.

Это тесно связано с различием формы средних участков изотерм однокомпонентной и двухкомпонентной систем: средний участок двухкомпонентной системы — это кривая, спускающаяся слева направо, а средний участок однокомпонентной системы — это отрезок прямой, параллельной оси объемов.



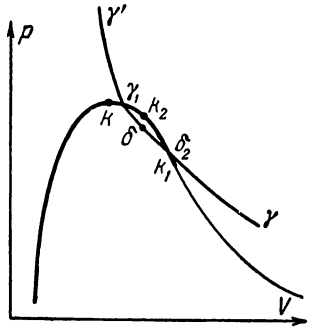
Фиг. 21-3.

Изотерму двухкомпонентной системы больше всего по форме напоминает изэнтальпа однокомпонентной системы (фиг. 21-3 и 21-2).

Как изотерма двухкомпонентной системы, так и изэнтальпа однокомпонентной системы пересекают линию насыщения в двух точках или вовсе не имеют общих точек с этой линией. Существуют одна изотерма двухкомпонентной системы и одна изэнтальпа однокомпонентной системы, которые ка-

саются соответствующей линии насыщения в точке, находящейся правее ее наивысшей точки.

Мы вправе ожидать, что переход из жидкого состояния в газообразное по изотермам двухкомпонентной системы будет во многом одинаков с таким же переходом по изэнтальпам однокомпонентной системы. По изэнтальпе $ABCDE$ (фиг. 21-3), расположенной недалеко от критической точки K и пересекающей 2 раза ветвь пара, расширение газа приводит сначала к образованию жидкости (от B до C), потом — к обратному превращению этой жидкости в насыщенный пар (от C до D) и в газ (по DE).



Фиг. 21-4.

2°. Аналогичное явление наблюдается при изотермическом расширении (или сжатии) двухкомпонентной системы, когда изотерма недалека от наивысшей точки.

Всякая изотерма $\alpha'\alpha_2\beta\beta_2\alpha$, расположенная между точками k_1 и k_2 (фиг. 21-2), пересекает кривую насыщения двухкомпонентной системы в двух точках α_2 и β_2 линии росы, проходя между точками пересечения через область двухфазной смеси. При изотермическом сжатии от α до β_2 мы имеем газообразную смесь; продолжая сжатие, замечаем возникновение жидкой фазы в β_2; ее масса — при дальнейшем сжатии—сначала возрастает, затем, уменьшаясь, снова становится равной нулю в точке α_2. От α'_2 до α' и дальше система, как и в начале, представляет однородную газообразную смесь.

Это явление частичного перехода газообразной смеси в жидкое состояние при изотермическом сжатии или изотермическом расширении называется ретроградной конденсацией (в отличие от нормальной конденсации, имеющей место на всякой изотерме ee_2e_1e', расположенной ниже точки k_1 и превращающей всю систему в жидкое состояние в точке e_1).

Ретроградная конденсация возможна только на изотермах, температуры которых выше t_{k_1} и ниже t_{k_2}, и вполне напоминает частичный переход однокомпонентного газа в жидкость по изэнтальпе.

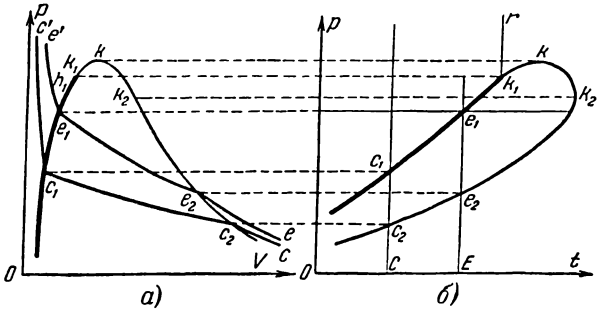
3°. Если точка k_1 находится правее k_2 (фиг. 21-4), то всякая изотерма $\gamma'\gamma_1\delta\delta_2\gamma$, температура которой выше t_{k_1} и ниже t_{k_2}, пересекает 2 раза (в точках γ_1 и δ_2) линию кипения и поэтому в точках пересечения система представляет собой однородную жидкую смесь; участок $\gamma_1\delta\delta_2$ изотермы расположен в области насыщения. При постепенном увеличении давления от γ до δ_2 система в однородном жидком состоянии; в δ_2 на-

чинается образование пара, масса которого увеличивается при переходе от δ_2 до δ; после δ масса пара уменьшается, а в γ_1 и на участке $\gamma_1\gamma'$ мы снова имеем однородную жидкость.

Явление частичного перехода жидкой смеси в газообразное состояние при изотермическом сжатии или изотермическом расширении называется ретроградным парообразованием.

21-5. ЛИНИЯ $p-t$ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

1°. Линия $p-t$ двухкомпонентной системы отличается от линии p—t однокомпонентной системы жидкость — пар. Причина отличия в том, что в области насыщения двухкомпонентной смеси изотермическое сжатие сопровождается повышением давления, а в однокомпонентной системе жидкость — пар изотерма является прямой, параллельной оси объемов,



Фиг. 21-5.

см. фиг. 2-5; при изотермическом сжатии давление не изменяется. Линию p—t двухкомпонентной системы легко построить, когда дано семейство изотерм этой системы на диаграмме $p-V$. Действительно, в координатной системе p—t изотерма является прямой, параллельной оси давлений. Отложим на оси Ot (фиг. 21-5,*б*) температуры $OC=t_c$, $OE=t_e$, ..., соответствующие температурам изотерм на диаграмме p—V (фиг. 21-5,*а*); проведем из точек C, E... прямые Cc', Ee', параллельные оси Op. Отложим, например, на Cc' давления $p_{c_2}=Cc_2$, $p_{c_1}=Cc_1$, соответствующие точкам росы и кипения на изотерме cc_2c_1c' диаграммы p—V

Продолжая, таким образом, получим линию росы $c_2e_2k_2kk_1$ и линию кипения c_1e_1k на диаграмме $p-t$. Обе эти кривые образуют две ветви линии насыщения. Линия насыщения на диаграмме p—t имеет максимум в k, точке k_2 соответствует наивысшая температура на линии насыщения.

Квадрант диаграммы p—t делится на три области: внутри линии $c_1e_1h_1ke_2c_2$ насыщения система двухфазна; жидкая смесь

и паровая смесь сосуществуют; между осью Op, линией кипения $c_1e_1k_1$ и верхней частью k_1r изотермы система представляет однородную жидкую смесь; правее верхней части k_1r изотермы и правее линии $c_2e_2k_2kk_1$ росы система представляет однородную газообразную смесь[1].

2°. В предыдущих параграфах мы познакомились с простейшими явлениями в двухкомпонентной системе и, не обращая внимания на возможные изменения составов ее фаз, сопоставляли их с аналогичными явлениями в однокомпонентной системе.

Теперь мы приступаем к исследованию равновесных состояний и различных процессов в их связи с составами и изменениями составов фаз двухкомпонентной системы.

21-6. НЕКОТОРЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СОСТАВАМИ ФАЗ И ИХ МАССАМИ

1°. Величины, относящиеся ко всей двухкомпонентной системе, будем обозначать буквами без индексов; теми же буквами с индексами 1 и 2 будем обозначать величины, соответственно относящиеся к жидкой и газообразной (паровой) фазам системы. Так, например, m, m_1 и m_2 — масса всей системы, ее жидкой и паровой фаз.

Один из компонентов обозначим через A, другой через—B. α_1, α_2, α — массы компонента A в жидкой, газообразной фазах и во всей системе; β_1, β_2, β — соответствующие массы компонента B:

$$\alpha_1+\alpha_2=\alpha;\ \beta_1+\beta_2=\beta; \tag{21-1}$$

$$m_1=\alpha_1+\beta_1;\ m_2=\alpha_2+\beta_2;\ m=m_1+m_2=\alpha+\beta. \tag{21-2}$$

Назовем „общей весовой долей компонента“ долю этого компонента в массе всей системы; так, $\frac{\alpha}{m}$ есть общая весовая доля компонента A.

Весовые доли компонентов A и B в обеих фазах и общие весовые доли A и B:

$$\left.\begin{aligned} a_1&=\frac{\alpha_1}{m_1};\ a_2=\frac{\alpha_2}{m_2};\ a=\frac{\alpha}{m};\\ b_1&=\frac{\beta_1}{m_1};\ b_2=\frac{\beta_2}{m_2};\ b=\frac{\beta}{m}\end{aligned}\right\} \tag{21-3}$$

В двухкомпонентной системе весовые доли компонентов связаны соотношениями

$$a_1+b_1=1;\ a_2+b_2=1;\ a+b=1.$$

[1] Как и в случае одного компонента (§ 2-4, 3°, стр. 64) при переходе через k_1r из области жидкости в область газа, свойства смеси изменяются в полне постепенно.

Поэтому вполне достаточно рассматривать весовые доли одного из компонентов, например компонента A.

Состав каждой фазы вполне характеризуется весовыми долями компонентов в ней; таким же образом „общий состав" системы вполне характеризуется общими весовыми долями ее компонентов. В нашем случае общий состав вполне определяется общей весовой долей одного из компонентов.

2°. Как всегда, будем предполагать систему материально изолированной: новые массы в систему не вводятся и возможен только переход из одной фазы в другую, т. е.

$$\alpha=\text{const};\ \beta=\text{const};\ m=\text{const}.$$

По (21-1) и (21-2)

$$d\alpha_1+d\alpha_2=0;\ d\beta_1+d\beta_2=0,\ dm_1+dm_2=0,$$

в виду этого

$$d\alpha_2=-d\alpha_1;\ dm_2=-dm_1;$$

$$\frac{d\alpha_1}{dm_1}=\frac{d\alpha_2}{dm_2}.$$

Для нас представляет интерес физический смысл последних двух отношений. Пусть, например, $dm_2>0$, $dm_1<0$. Это означает, что в фазу 2 перешла из фазы 1 масса $dm_2=|dm_1|$. В массе dm_2 содержатся массы $d\alpha_2$ и $d\beta_2$ компонентов A и B; в dm_1 содержатся количества $d\alpha_1$ и $d\beta_1$ компонентов A и B. Таким образом, $\frac{d\alpha_2}{dm_2}$ и равная ей $\frac{d\alpha_1}{dm_1}$ — это весовая доля компонента A в бесконечно малой массе dm_2, перешедшей из фазы 1 в фазу 2.

В последующем бесконечно малую массу, переходящую из одной фазы в другую, будем называть „переходной элементарной массой", а в весовую долю компонента A в ней обозначать через a'.

Имеем:

$$a'=\frac{d\alpha_2}{dm_2}=\frac{d\alpha_1}{dm_1}. \qquad (21\text{-}4)$$

С первого взгляда может показаться, что состав элементарной массы не отличается от состава той фазы, из которой эта масса переходит. Но это вовсе не так. Чтобы убедиться, можно рассмотреть два мыслимых способа перехода из одной фазы в другую. Представим, что небольшое количество жидкой смеси полностью превращено в пар и затем введено в газообразную фазу. В этом случае, очевидно, состав переходной массы был бы одинаков с составом жидкой фазы.

Но в действительности переход из одной фазы в другую совершается не так: обе фазы имеют общую поверхность соприкосновения и из жидкой фазы испаряется (т. е. переходит в газообразную фазу) не смесь как целое, а ее отдельные компоненты A и B; при этом их массы $d\alpha_2$ и $d\beta_2$ могут быть и такими, что

$$\frac{d\alpha_2}{dm_2} \neq a_1; \quad \frac{d\beta_2}{dm_2} \neq b_1, \text{ т. е. } a' \neq a_1; \quad b' \neq b_1.$$

Таким же образом можно убедиться, что вообще

$$a' \neq a_2; \quad b' \neq b_2.$$

3°. Выведем некоторые зависимости между весовыми долями и массами m_1, m_2 фаз. Из (21-3) имеем:

$$\alpha_1 = m_1 a_1; \quad \alpha_2 = m_2 a_2; \quad \alpha = ma;$$

поэтому равенство $\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha$ может быть написано так:

$$m_1 a_1 + m_2 a_2 = ma. \tag{21-5}$$

Из (21-5) ясно, что „общая весовая доля" определяется совершенно так же, как любая „средняя" величина. Например, при смешении двух масс m_1, m_2 одной и той же жидкости, температуры которых t_1 и t_2, температура t смеси определяется уравнением

$$m_1 t_1 + m_2 t_2 = mt.$$

По аналогии с однокомпонентной системой жидкость—пар назовем отношения

$$x_1 = \frac{m_1}{m} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{m_2}{m}$$

степенью влажности и степенью сухости. Разделив обе части (21-5) на m, находим:

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 = a; \tag{21-6}$$

(21-6) — простая зависимость между степенями сухости, влажности и между весовыми долями одного из компонентов.

Нужно помнить, что в (21-5) и (21-6) правые части постоянны (так как система предполагается материально изолированной), т. е.

$$m = \text{const}; \quad \alpha = \text{const}; \quad a = \frac{\alpha}{m} = \text{const}.$$

Заменив в (21-4) α_1 и α_2 через $m_1 a_1$ и $m_2 a_2$, получим:

$$\frac{d\alpha_1}{dm_1} = a' = a_1 + m_1 \frac{da_1}{dm_1}; \quad \frac{d\alpha_2}{dm_2} = a' = a_2 + m_2 \frac{da_2}{dm_2} \tag{21-7}$$

Нужно помнить, что выведенные здесь зависимости, в частности зависимости (21-4) и (21-7), ничего чисто термодинамического не содержат и являются следствиями материальной изолированности двухкомпонентной системы. Вследствие этого эти формулы применимы при любых — обратимых, необратимых, изобарных, изотермических и т. д. — процессах; так, предполагая процесс обратимым, изобарным или изотермическим, можем (21-7) написать так:

$$a' = a_1 + m_1\left(\frac{\partial a_1}{\partial m_1}\right)_p \quad \text{или} \quad a' = a_1 + m_1\left(\frac{\partial a_1}{\partial m_1}\right)_t$$

и т. д.

21-7. НЕКОТОРЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

1°. Формулы предыдущего параграфа позволяют ответить на ряд вопросов.

Так, например, в § 21-6, 2° было показано, что a' и a_1 (или a' и a_2) могут не быть равными друг другу. Из (21-7) следует, что, если состав жидкой фазы зависит от ее массы $\left(\text{т. е. } \frac{da_1}{dm_1} \neq 0\right)$ и m_1 не пренебрежимо мала, то действительно $a' \neq a_1$. Таким же образом, если состав газообразной формы зависит от массы $\left(\text{т. е. } \frac{da_2}{dm_2} \neq 0\right)$ и эта масса не пренебрежимо мала, то $a' \neq a_2$.

В тех случаях, когда масса фазы равна нулю или пренебрежимо мала (т. е. когда фаза только возникает), состав переходной элементарной массы совпадает с составом возникающей фазы, а состав другой фазы одинаков с общим составом системы. Действительно, пусть например, $m_2 = 0$, тогда из (21-5) и (21-7) следует:

$$a' = a_2; \quad a_1 = a. \tag{21-8}$$

Этот результат очевиден: при возникновении фазы ее бесконечно малая масса образуется первой переходной элементарной массой и поэтому состав фазы в момент возникновения должен совпадать с составом элементарной переходной массы.

2°. Разберем теперь важный вопрос, может ли состав какой-нибудь фазы (например, фазы 1) совершенно не зависеть от ее массы. Допустим, что это возможно. Тогда как бы ни изменялась масса m_1, весовые доли компонентов A и B должны оставаться неизменными, т. е. $\frac{da_1}{dm_1} = 0$ и по (21-7) $a' = a_1$.

Кроме того, так как a_1 не зависит от m_1, то, предположив, что вся система находится в жидком состоянии, имеем $m_2 = 0$ и по (21-5) $a = a_1$; следовательно, и при произвольном значении m_1, когда $m_2 \neq 0$; $a = a_1$; поэтому согласно (21-5) $a_2 = a_1 = a$.

Таким образом:

[21-А]. Если состав одной из фаз двухфазной двухкомпонентной системы не зависит от массы этой фазы, то состав другой фазы то же не зависит от ее массы. При этом составы обеих фаз и переходной элементарной массы одинаковы и совпадают с общим составом системы:

$$a_1 = a_2 = a' = a.$$

Из [21-А] ясно, что независимость состава фазы от ее массы может иметь место только одновременно в обеих фазах. Поэтому, если в одной из фаз, например в первой, состав зависит от массы, т. е. $\frac{da_1}{dm_1} \neq 0$, то и состав другой фазы должен зависеть от ее массы, т. е. $\frac{da_2}{dm_2} \neq 0$, и по (21-7) при $m_1 \neq 0$; $m_2 \neq 0$ будет:

$$a' \neq a_1; \quad a' \neq a_2:$$

3°. Пользуясь (21-5), легко показать, что если составы фаз изменяются, то они не могут быть одинаковыми. Действительно, предположим, что составы фаз одинаковы; обозначим одинаковую долю компонента A через a_0, т. е. положим $a_1 = a_2 = a_0$. Тогда (21-5) дает $(m_1 + m_2) a_0 = ma$, но $m_1 + m_2 = m$, а a — как „общая весовая доля“ — постоянна. Следовательно, если весовые доли компонента A одинаковы в обеих фазах, то они должны быть не зависящими от масс фаз, и наоборот, если весовые доли компонента A (т. е. составы обеих фаз) зависят от масс фаз, то эти доли не могут быть одинаковыми в обеих фазах, т. е. составы обеих фаз не будут одинаковыми.

21-8. ДИАГРАММА ДАВЛЕНИЕ — СОСТАВ

1°. Ввиду бивариантности двухфазной двухкомпонентной смеси давление может рассматриваться как функция либо температуры и состава жидкой фазы, либо температуры и состава газообразной (паровой) фазы.

Состав же каждой фазы определяется весовой долей одного из двух компонентов, например весовой долей компонента A. Таким образом, можем написать:

$$p = f_1(a_1, t) \quad \text{или} \quad p = f_2(a_2, t). \tag{21-9}$$

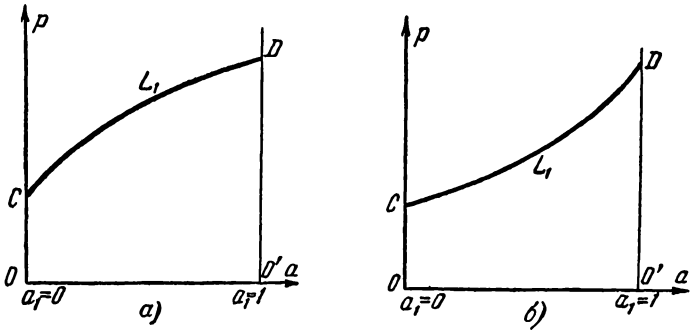
Пусть температура постоянна $t = \text{const}$. Обозначив

$f_1(a_1, t = \text{const})$ через $\varphi_1(a_1)$,
$f_2(a_2, t = \text{const})$ через $\varphi_2(a_2)$,

имеем при $t = \text{const}$

$$p = \varphi_1(a_1) \quad \text{или} \quad p = \varphi_2(a_2). \tag{21-10}$$

Представим, что в начале жидкая фаза состоит только из компонента B ($a_1 = 0$), ее пар тоже будет состоять из B ($a_2 = 0$). Пусть при температуре t давление двухфазной системы (жидкость — пар) компонента B $p_{B,0} = OC$ (фиг. 21-6).



Фиг. 21-6.

Постепенно увеличивая содержание компонента A в жидкой фазе, в конце концов получим чистую жидкость $A(a_1 = 1)$ и ее пар ($a_2 = 1$).

Обозначим давление $p_{A,0}$ двухфазной системы компонента A при температуре t через $O'D$:

$$p_{A,0} = O'D.$$

Таким образом:

при $t = \text{const}$ и $a_1 = 0$, также $a_2 = 0$ и $p = p_{B,0} = OC$;
при $t = \text{const}$ и $a_1 = 1$, также $a_2 = 1$ и $p = p_{A,0} = O'D$.

Постепенному изотермическому увеличению весовой доли компонента A в жидкой фазе от $a_1 = 0$ до $a_1 = 1$ должно соответствовать непрерывное изменение давления от $p_{B,0} = OC$ до $p_{A,0} = O'D$.

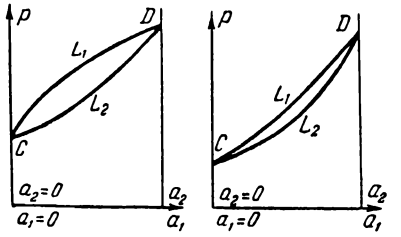
Непрерывное же изменение давления от $p_{B,0} = OC$ до $p_{A,0} = O'D$ должно иметь место при постепенном изменении весовой доли компонента A в газообразной фазе от $a_2 = 0$ до $a_2 = 1$.

Это изменение давления может быть монотонным (т. е. при возрастании весовой доли A давление изменяется только в одном направлении) и не монотонным (т. е. при возрастании весовой доли A давление сначала изменяется в одном направ-

лении, затем в другом; в этом случае давление имеет максимум или минимум).

Мы пока ограничимся рассмотрением случая монотонного изменения давления.

2°. Предположим, $p_{B,0} < p_{A,0}$, т. е. $OC < O'D$; при монотонном изменении давления график функции $p = \varphi_1(a_1)$ будет иметь вид, изображенный на фиг. 21-6,*а*.



Фиг. 21-7.

Аналогичный вид имеет функция $p = \varphi_2(a_2)$, фиг. 21-6,*б*.

Обыкновенно графики функции $p = \varphi_1(a_1)$ и $p = \varphi_2(a_2)$ изображают на одной диаграмме, на оси абсцисс которой откладываются весовые доли a_1 и a_2, а по оси ординат — соответствующие им давления. Очевидно, если графики функций $p = \varphi_1(a_1)$ и $p = \varphi_2(a_2)$ имеют вид CL_1D, CL_2D (фиг. 21-6), то, соединив обе диаграммы в одну, получим две кривые CL_1D и CL_2D (фиг. 21-7), имеющие общие точки C и D.

Действительно:

в точке C

$$a_1 = 0; \quad a_2 = 0; \quad \varphi_1(0) = \varphi_2(0) = p_{B,0} = OC;$$

в точке D

$$a_1 = a_2 = 1; \quad \varphi_1(1) = \varphi_2(1) = p_{A,0} = O'D.$$

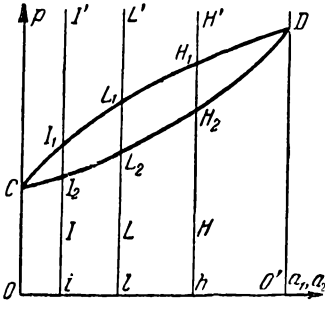
3° Так как кривые CL_1D и CL_2D получены при $t = \text{const}$, они могут быть названы изотермами двухфазной двухкомпонентной системы. Линия CL_1D, являющаяся графиком функции $p = \varphi_1(a_1)$, показывает значения давления, соответствующие при $t = \text{const}$ весовым долям компонента A в жидкой фазе.

В интересах краткости назовем CL_1D ветвью жидкости. Линия CL_2D, которую назовем ветвью пара, является графиком функции $p = \varphi_2(a_2)$ и показывает значения давления, соответствующие при $t = \text{const}$ весовым долям компонента A в газообразной (паровой) фазе.

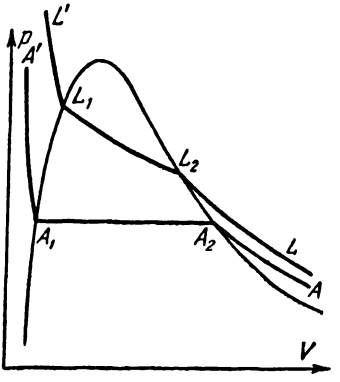
На фиг. 21-7 и 21-8 ветвь жидкости располагается выше ветви пара. Покажем, что если одной и той же абсциссе соответствуют давления p_2 на ветви пара и p_1 на ветви жидкости, то p_1 не может быть меньше p_2. Действительно, мы уже знаем, что на диаграмме $p - V$ обычные изотермы двухкомпонентной системы имеют вид cc_2c_1c', dd_2d_1d' (фиг. 21-2) и LL_2L_1L' (фиг. 21-9) и что изотерма AA_2A_1A' встречается только тогда, когда составы фаз не зависят от их масс. При этом

L_2 и A_2 — точки росы, а L_1 и A_1 — точки кипения. В L_1 давление $p_1 = lL_1$ больше, чем давление $p_2 = lL_2$ в L_2; в A_1 и A_2 давления одинаковы. Следовательно, в том обычном случае, когда составы фаз зависят от их масс и поэтому изотерма AA_2A_1A' невозможна, характер всех изотерм совпадает с характером изотермы LL_2L_1L' и в точке кипения давление p_1 всегда больше давления p_2 в точке росы.

Перейдем теперь к диаграмме давление — состав. Пусть двухкомпонентная газообразная смесь, в которой общая весо-



Фиг. 21-8.



Фиг. 21-9.

вая доля компонента A $a = Ol$ (фиг. 21-8) подвергается изотермическому сжатию; при $a = \text{const}$ давление будет повышаться, следовательно, изотерма изобразится прямой LL', параллельной оси давлений.

При увеличении давления от $p = lL$ до $p_2 = lL_2$ уменьшается объем газообразной смеси. При $p = p_2 = lL_2$ начинается образование жидкой фазы, т. е. L_2 — это точка росы при $a = Ol$; при $p = p_1 = lL_1$ вся система превращается в жидкую смесь, т. е. L_1 — это точка кипения. Мы видим, что $lL_1 > lL_2$, L_1 выше L_2.

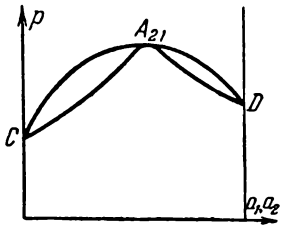
Взяв газообразную двухкомпонентную смесь, в которой общая весовая доля компонента A:

$$a = Oh = \text{const} \quad \text{или} \quad a = Oi = \text{const},$$

получим на диаграмме давление — состав новые изотермы HH_2H_1H' и JJ_2J_1J' (температура трех изотерм LL_2L_1L', HH_2H_1H' и JJ_2J_1J' одинакова); при переходе от одной изотермы к другой изменяется только общая весовая доля a

$$a = Ol = \text{const}; \quad a = Oh = \text{const}; \quad a = Oi = \text{const}.$$

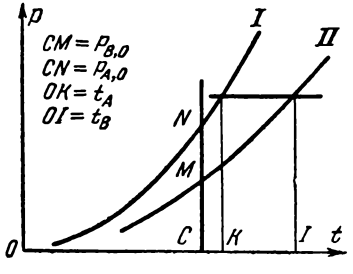
Когда на диаграмме $p-V$ изотерма AA_2A_1A' возможна (фиг. 21-9), то $p_2=p_1$ и на диаграмме давление — состав мы получим совпадение точек A_2 и A_1 (фиг. 21-10), т. е. кроме точек C и D ветви пара и жидкости имеют еще одну общую точку A_{21}. Однако между точками C и A_{21} и A_{21} и D ветвь жидкости оказывается выше ветви пара. Этот случай будет рассмотрен позже.



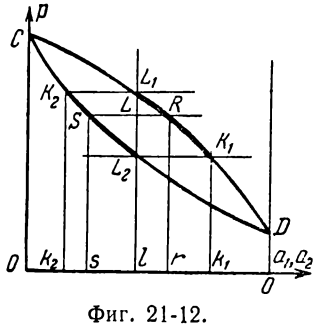
Фиг. 21-10.

4°. На диаграммах (фиг. 21-7 и 21-8) $OC<O'D$. Однако часто встречаются случаи, когда, наоборот, $OC>O'D$. Физический смысл этого очень важен. Чтобы в этом разобраться, представим, что каждый из компонентов A и B образовал систему жидкость — пар. Обозначим давление системы жидкость — пар, образованной компонентом A, через $p_{A,0}$, а давление такой же системы, образованной компонентом B, через $p_{B,0}$ (эти обозначения были уже введены в п. 1° § 21-8).

Если при одной и той же температуре t $p_{A,0}>p_{B,0}$, то компонент A называют более летучим, а компонент B —



Фиг. 21-11.



Фиг. 21-12.

менее летучим. Так, например, на фиг. 21-11 линия I представляет давление $p_{A,0}$ в функции температуры, а кривая II — давление $p_{B,0}$ в функции t.

На фиг. 21-11 изображен случай, когда компонент A при всех температурах оказывается более летучим, чем B. Но можно представить и такие случаи, когда компонент более летучий при некоторых температурах становится менее летучим при других температурах.

Очевидно, если при одной и той же температуре $p_{A,0}>p_{B,0}$, то, наоборот (фиг. 21-11), при одном давлении $p_{A,0}=p_{B,0}$ температура t_A окажется меньше t_B. Таким образом, при

одном и том же давлении ($p_{A,0} = p_{B,0}$) более летучим будет тот компонент, температура которого меньше.

5°. На фиг. 21-7 и 21-8 компонент A — более летучий, поэтому $O'D > OC$ и ветвь пара и ветвь жидкости поднимаются слева направо. На фиг. 21-12 представлена диаграмма давление — состав, когда компонент A является менее летучим: $O'D < OC$ и поэтому как ветвь жидкости, так и ветвь пара спускаются слева направо.

21-9. ДИАГРАММА ДАВЛЕНИЕ — СОСТАВ (продолжение)

1°. Предположим даны давление и температура (p, t) двухфазной двухкомпонентной системы; каковы составы жидкой и газообразной фаз, которые могут сосуществовать при давлении p? При наличии диаграммы давление — состав на поставленный вопрос легко ответить. Действительно, пусть заданной температуре соответствует изотерма $CRDSC$ (фиг. 21-13) и пусть $p = lL$. Проведем изобару RLS, на которой $p = lL$, и отметим точки ее пересечения R и S с ветвями жидкости и пара. Абсцисса Or точки R равна весовой доле a_1 компонента A в жидкой фазе, а абсцисса Os точки S равна весовой доле a_2 компонента A в газообразной фазе, сосуществующей с жидкой фазой.

Пусть $a = Ol$ — общая весовая доля компонента A. Если вначале давление было мало и система представляла однородную газообразную смесь, то при изотермическом повышении давления до $p_2 = lL_2$ начнется образование жидкой фазы; в этот момент $a_2 = a = Ol$; чтобы найти весовую долю компонента A в жидкой фазе в момент ее возникновения, проведем изобару L_2K_1 и отметим точку пересечения K_1 изобары с ветвью жидкости. Абсцисса Ok_1 точки K_1 и даст искомую весовую долю a_1.

Система образует двухфазную смесь только при давлениях от $p_2 = lL_2$ до $p_1 = lL_1$; при давлении $p > p_1$ система представляет однородную жидкую смесь. Постепенно повышая, доведем давление до значения $p = lL > lL_2$; здесь весовые доли будут $a_1 = Or$, $a_2 = Os$.

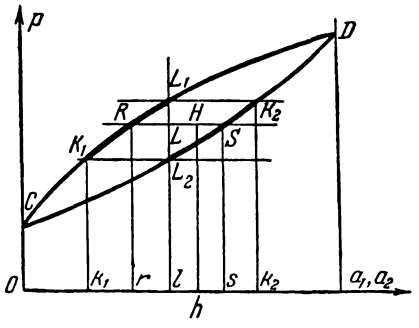
При давлении $p = p_1 = lL_1$, проведя изобару L_1K_2, получаем весовые доли компонента A в жидкой и газообразной фазе:

$$a_1 = Ol = a; \quad a_2 = Ok_2.$$

Мы видим, что при изотермическом повышении давления от p_2 до p_1 весовая доля компонента A в жидкнй фазе, постоянно возрастая, доходит от $a_1 = Ok_1$ до $a_1 = Ol = a$; весовая же доля a_2 в газообразной фазе возрастает от $a_2 = a = Ol$ до $a_2 = Ok_2$.

Наибольшая весовая доля A в жидкости и наименьшая весовая доля A в газообразной фазе равны общей весовой доле a компонента A. При заданном значении общей весовой доли a компонента A получение двухфазной смеси, в которой весовые доли A были бы вне пределов Ok_1, Ol в жидкой фазе и Ol, Ok_2 в газообразной фазе, невозможно.

Таким образом, если при изотермическом изменении давления общая масса и общий состав системы постоянны, то одним только переходом масс из одной фазы в другую нельзя изменить состав фаз так, чтобы весовые доли компонента A изменились от $a_1 = 0$ до $a_1 = 1$ в жидкой фазе и от $a_2 = 0$ до $a_2 = 1$ в газообразной фазе. Добиться изменения a_1 от 0 до 1 можно только изменением общего состава $\left(a = \frac{\alpha}{m}\right)$, а для этого необходимо каким-нибудь способом изменять общие массы компонентов (например, посредством удаления некоторой части паровой фазы или посредством систематического удаления образующегося нового количества пара).



Фиг. 21-13.

В технике широко пользуются этим средством (§ 21-13).

К тому же результату мы пришли бы, рассмотрев случай, когда A является менее летучим компонентом (фиг. 21-12). Но здесь при повышении давления от $p_2 = lL_2$ до $p_1 = lL_1$ весовые доли компонента A не увеличиваются, а уменьшаются.

2°. Диаграмма давление — состав позволяет легко определить степени сухости и влажности бинарной смеси, когда известны общий состав (общая весовая доля компонента A) и давление.

В самом деле, имея в виду, что $x_1 + x_2 = 1$, получаем из (21-6):

$$x_2 = \frac{a - a_1}{a_2 - a_1}\,;\quad x_1 = \frac{a_2 - a}{a_2 - a_1} \tag{21-11}$$

Пусть, например (фиг. 21-13), $a = Ol$, $p = lL$, тогда

$$a_1 = Or;\ a_2 = Os \text{ и } a - a_1 = Ol - Or = rl = RL;$$
$$a_2 - a_1 = Os - Or = rs = RS;\quad a_2 - a = Os - Ol = ls = LS;$$

отсюда

$$x_2 = \frac{RL}{RS}\,;\quad x_1 = \frac{LS}{RS}\,. \tag{21-12}$$

Формулы (21-12), как и аналогичные формулы, определяющие степени сухости и влажности системы жидкость — пар, называются „правилом рычага"

[21-Б]. При одном и том же давлении, но различных общих весовых долях более летучего компонента A бо́льшей общей весовой доле этого компонента соответствует бо́льшая степень сухости.

Действительно, пусть A — более летучий компонент; этому случаю соответствует фиг. 21-13. Предположим, общая весовая доля A равна Oh, $Oh > Ol$; значениям Oh и Ol общей весовой доли компонента A соответствуют степени сухости

$$\frac{RL}{RS} \text{ и } \frac{RH}{RS};$$

но $RH > RS$; этим и доказывается [21-Б].

21-10. ТЕОРЕМЫ КОНОВАЛОВА

1°. Мы видели в § 21-9, что в материально изолированной бинарной двухкомпонентной системе при постоянной температуре давление и составы фаз могут изменяться только в определенных пределах. Так (фиг. 21-13), если общая весовая доля a компонента A равна Ol, то система будет бинарной только при давлениях от $p_2 = lL_2$ до $p_1 = lL_1$; при увеличении давления от p_2 до p_1 весовые доли компонента A увеличиваются:

в жидкой фазе от $Ok_1 < a$ до $Ol = a$;

в газообразной фазе от $Ol = a$ до $Ok_2 > a$,

т. е. $a_2 - a_1 > 0$ всегда, $a_2 > a_1$.

На фиг. 21-13 представлен случай, когда компонент A является более летучим. Поэтому мы можем высказать следующее положение.

[21-В]. Когда компонент A является „более летучим", то в пределах давлений, при которых двухкомпонентная система двухфазна, весовая доля A в жидкой фазе меньше, чем в газообразной.

Изотермическое повышение давления увеличивает весовые доли A в обеих фазах, причем $a_1 < a$ все время за исключением точки кипения, где $a_1 = a$.

$a_2 > a$ все время за исключением точки росы, где $a_2 = a$.

Для удобства сравнения со случаем, когда компонент A является менее летучим, целесообразно выразить содержание [21-В] посредством следующих неравенств.

При равновесном сосуществовании жидкой и газообразной фаз

$$a_2 - a_1 > 0; \tag{21-13}$$

при $d_t p > 0$ также $da_1 > 0;\ da_2 > 0.$ (21-14)

Перейдя от дифференциалов к производным, получим на основании (21-14):

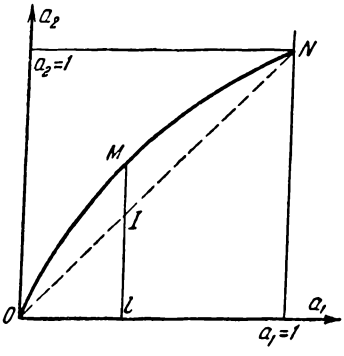
$$\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t > 0; \tag{21-15}$$

$$\left(\frac{\partial a_2}{\partial a_1}\right)_t > 0. \tag{21-16}$$

Заменив постоянное значение $a = Ol$ другим, например $a = Oh = \text{const}$, $a = Oi = \text{const}$, мы убедимся, что заключение [21-B] и неравенства (21-13) и (21-16) справедливы при всех значениях общей весовой доли A за исключением $a = 0$, $a = 1$, когда система оказывается однокомпонентной:

при $a = 0$ имеем только компонент B, и потому $a_1 = a_2 = 0$;

при $a = 1$ имеем только компонент A, и потому $a_1 = a_2 = 1$.



Фиг. 21-14.

Характер зависимости между a_2 и a_1, когда компонент A более летучий, легко изобразить на диаграмме $a_2 - a_1$, по осям абсцисс и ординат которой откладываются соответственно a_1 и a_2 (фиг. 21-14). Если бы при изотермическом изменении давления весовые доли a_1 и a_2, изменяясь, оставались друг другу равными, то мы получили бы пунктирную прямую, наклоненную под углом 45° к координатным осям. В действительности согласно (21-13) $a_2 > a_1$ для всех значений a_1, кроме $a_1 = 0$, $a_1 = 1$; в этих двух крайних точках диаграммы $a_2 = 0$ и $a_2 = 1$. Таким образом, если A — более летучий компонент, то график функции $a_2 = \omega\ (a_1,\ t = \text{const})$ выразится линией OMN.

Отрезок прямой, параллельной оси ординат, заключенный между пунктирной прямой и кривой OMN, дает значение разности $a_2 - a_1$, например, при $a_1 = Ol$, а $a_2 - a_1 = IM$.

2°. Перейдем теперь к случаю, когда компонент A является менее летучим. При этом на диаграмме давление — состав (фиг. 21-12) ветви жидкости и пара спускаются слева направо.

Рассмотрев точки K_1, R, L и L_2, S, K_2, получаемые при пересечении изобар с ветвями жидкости и пара, замечаем:

при равновесном сосуществовании жидкой и газообразной фаз

$$a_2 - a_1 < 0 \tag{21-17}$$

при $d_t p > 0$

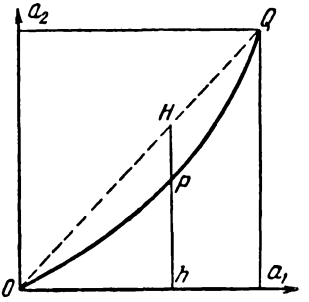
$$da_1 < 0; \quad da_2 < 0. \tag{21-18}$$

Перейдя от дифференциалов к частным производным, получаем на основании (21-18):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t < 0; \tag{21-19}$$

$$\left(\frac{\partial a_2}{\partial a_1}\right)_t > 0. \tag{21-20}$$

Для полноты описания нужно, как и в п. 1°, прибавить, что при $a = 0$ (когда система состоит только из одного компонента B) $a_1 = a_2 = 0$; при $a = 1$ система состоит из компонент A и $a_1 = a_2 = 1$. Связь между a_2 и a_1, когда компонент A оказывается менее летучим, легко представить на диаграмме $a_2 - a_1$ (фиг. 21-15). Опять-таки пунктирная прямая, наклоненная под углом 45° к осям Oa_1, Oa_2, представляет изменения a_2 в том, никогда не имеющем места случае, если бы a_2 и a_1, изменяясь от 0 до 1, оставались равными друг другу. Так как при $a_1 = 0$ также $a_2 = 0$, при $a_1 = 1$ также и $a_2 = 1$, а во всех других точках $a_2 < a_1$, то график функции $a_2 = \omega(a_1, t = \text{const})$ выразится кривой OPQ. Чтобы определить разность $a_2 - a_1 (< 0)$, нужно пересечь пунктирную прямую и кривую прямой, параллельной оси Oa_2; при этом, если $a_1 = Oh$, то $a_2 - a_1 = HP < 0$.



Фиг. 21-15.

3°. Сравним неравенства (21-17) — (21-20) с соответствующими неравенствами (21-13) — (21-16).

Совпадают только знаки неравенств (21-16) и (21-20), в других же неравенствах знаки противоположны; например, в (21-13) $a_2 - a_1 > 0$, а в (21-17) $a_2 - a_1 < 0$,

в (21-15) $\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t > 0$, а в (21-19) $\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t < 0$.

Однако нетрудно убедиться, что по смыслу (21-13) — (21-16) полностью совпадают с (21-17) — (21-20). Действительно, неравенства получены в предположении, что компонент A менее летуч, следовательно, а в этом случае более летучим должен оказаться компонент B. Помня, что $a_1 + b_1 = 1$, $a_2 + b_2 = 1$, $a + b = 1$ и выразив неравенства не через весовые доли a_1, a_2,

a, а через весовые доли b_1, b_2, b, получим для более летучего компонента B неравенства

$$b_2 - b_1 > 0; \tag{21-17'}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial b_1}\right)_t > 0; \tag{21-19}$$

$$\left(\frac{\partial b_2}{\partial b_1}\right)_t > 0, \tag{21-20'}$$

одинаковые по смыслу с (21-13), (21-15), (21-16).

Полного совпадения всех неравенств (21-17) — (21-20) мы добились, заменив менее летучий компонент A более летучим B. Однако знаки (21-16) и (21-20) одинаковы и без такой замены. Следовательно:

[21-Г]. Неравенство $\left(\frac{\partial a_2}{\partial a_1}\right)_t > 0$ справедливо всегда независимо от того, является компонент A более летучим или менее летучим.

Смысл этого неравенства тот, что при всяких изотермических обратимых процессах в двухфазных двухкомпонентных системах составы обеих фаз изменяются в одинаковых направлениях; если весовая доля компонента A увеличивается в одной фазе, то она должна увеличиться и в другой.

Есть еще одно очень важное положение, справедливое независимо от большей или меньшей летучести компонента A. Чтобы обнаружить это общее положение, сопоставим неравенства (21-13), (21-16), (21-17) и (21-20). По (21-13) и (21-16) разность $a_2 - a_1$ и производная $\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t$ одного знака, так как обе эти величины положительны.

В (21-17) и (21-20) и разность $a_2 - a_1$ и производная $\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t$ отрицательны, но и в этом случае обе эти величины — одного знака.

Таким образом, мы можем утверждать:

[21-Д]. Независимо от того, является ли компонент A более летучим или менее летучим, разность $a_2 - a_1$ и производная $\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t$ имеют один и тот же знак.

Этот результат имеет весьма существенные применения.

4°. В рассмотренных нами случаях на диаграммах давление—состав давление изменяется монотонно и экстремумов нет.

В этом предположении результаты, полученные нами в п. 1°, 2°, 3° настоящего параграфа, являются вполне общими. Эти положения были высказаны Д. П. Коноваловым и называются теоремами Коновалова.

Нижеследующие две теоремы являются словесными формулировками неравенств (21-14) или (21-15) и (21-16).

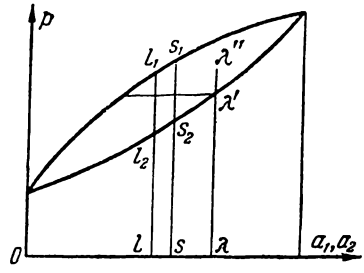
[21-Е]. При устойчивом равновесии двухкомпонентной бинарной системы:

1) весовая доля более летучего компонента в газообразной фазе больше, чем в жидкой;

2) изотермическое повышение давления вызывает увеличение весовой доли более летучего компонента в жидкой и в газообразной фазах.

Несколько пояснений и замечаний будут здесь полезными.

Прежде всего теоремы справедливы только при устойчивости состояния бинарной системы. Необходимость этого ограничения становится очевидной, если вспомнить, на чем основаны неравенства (21-13) — (21-20), содержание которых и выражают теоремы Коновалова. Все эти неравенства вытекают из того, что на диаграммах давление — состав ветвь жидкости располагается всегда выше ветви пара. Справедливость последнего утверждения опирается на два положения:



Фиг. 21-16.

ω_1) При одной и той же температуре удельный объем жидкости меньше удельного объема пара.

ω_2) В устойчивых состояниях всякой системы, вариантность которой больше единицы, при постоянной температуре изменения давления и объема всегда противоположны по знаку.

Так как вариантность двухфазной двухкомпонентной системы равна 2, то из пп. „ω_1“ и „ω_2“ следует, что при изотермическом превращении смеси в жидкость давление должно повышаться, и поэтому именно на диаграммах давление — состав ветвь жидкости выше ветви пара (§ 21-8,3°).

Предположим, что в двухфазной двухкомпонентной смеси жидкости происходит изотермическое парообразование. Согласно пп. „ω_1“ и „ω_2“ давление должно падать, $d_l p < 0$; при этом, если A — более летучая компонента, то $da_1 < 0$ (по [21-Е]).

Отсюда — другая формулировка второй половины теоремы [21-Е]:

[21-Ж]. При изотермическом парообразовании в двухфазной двухкомпонентной системе весовая доля более летучего компонента в жидкой (и газообразной) фазе уменьшается.

Нередко вторую часть теоремы [21-Е] формулируют так:

[21-З]. Изотермическое введение в двухфазную двухкомпонентную систему нового количества более летучего компонента увеличивает давление системы.

Однако формулировка эта нуждается в уточнении.

Действительно, пусть (фиг. 21-16) в одной системе, которую обозначим L, массы A и B равны α и β, а в другой системе S эти массы равны $\alpha+d\alpha$ и β, причем $d\alpha>0$. Ясно, что если общая весовая доля компонента A в L равна a, то эта же доля в S будет $a+da$, где $da=\frac{d\alpha}{\alpha+\beta}$.

Если в систему L ввести количество $d\alpha$ более летучего компонента A, получится система S. Легко убедиться, что при одной и той же температуре t обе системы могут находиться в равновесии под одним давлением. В самом деле, пусть $Ol=a$, а $Os=a+da$.

Система L при температуре t может быть двухфазной в пределах давлений от $p_2=ll_2$ до $p_1=ll_1$. Система же S при той же температуре может быть двухфазной при давлениях от ss_2 до ss_1.

Следовательно, при температуре t и любом давлении, большем, чем ss_2, и меньшем, чем ll_1, например при давлении $p=\lambda\lambda'$, каждая из систем L и S может быть двухфазной, но в системе S степень сухости будет больше, чем в системе L. Отсюда ясно, что изотермическое введение нового количества более летучего компонента может вовсе и не сопровождаться увеличением давления; между тем по [21-З] увеличение давления неизбежно должно иметь место.

Теорема [21-З] справедлива при некотором дополнительном условии. Например, потребуем, чтобы после изотермического введения некоторого количества ($d\alpha$) компонента A степень сухости системы не изменилась. Теперь, действительно, давление должно повыситься. Воспользуемся формулой (21-6):

$$x_1a_1+x_2a_2=a.$$

Дифференцируя при постоянных x_1 и x_2, находим:

$$x_1da_1+x_2da_2=\frac{d\alpha}{\alpha+\beta}. \qquad (21\text{-}21)$$

Пусть до введения массы $d\alpha$ давление в системе было $\lambda\lambda'$; если после изотермического введения массы $d\alpha$ давление изменилось на dp, стало, например, равным $\lambda\lambda''$, то и весовые доли a_1 и a_2 должны измениться в одном направлении:

при $dp=\lambda'\lambda''>0$

$$da_1>0;\ da_2>0;$$

при $dp < 0$

$$da_1 < 0;\ da_2 < 0.$$

Из того, что x_1 и x_2 положительны и $da > 0$, на основании (21-21) следует, что и приращения da_1 и da_2 положительны, а отсюда вытекает, что и dp положительно.

Следовательно, формулировка теоремы [21-З] станет вполне правильной, если ввести ограничение „при постоянной степени сухости".

Таким образом, получим:

[21-И]. При постоянной степени сухости изотермическое введение в двухфазную двухкомпонентную систему нового количества более летучего компонента увеличивает давление системы.

Ограничение „при постоянной степени сухости" можно заменить каким-нибудь другим (например, при постоянном объеме).

Наконец, последнее замечание. Можно установить связь между теоремой [21-Е] и теоремой [20-И], выведенной в главе о законах смещения равновесия:

„Изотермическое увеличение давления увеличивает весовую долю летучего компонента в жидкой фазе."

Эта теорема относится к системе, в которой только один летучий компонент и которая состоит из двух фаз: жидкой и паровой. Связь между двумя теоремами становится очевидной, если вспомнить, что в [21-Е] B является менее летучим компонентом. Предельным случаем меньшей летучести будет тот, когда компонент B вовсе нелетуч. Но в этом случае компонент A следует называть не более летучим, а просто летучим. Итак, считая B вовсе нелетучим и заменив в [21-Е] термин „более летучий" термином „летучий", получим из второй части [21-Е] теорему [20-И].

Отсюда следует, что [20-И] является тем предельным случаем теоремы [21-Е], когда один из двух компонентов вовсе нелетуч.

21-11. ТЕОРЕМЫ КОНОВАЛОВА (продолжение)

1°. Из [21-Д] вытекает еще одна теорема. Если разность $a_2 - a_1$ и производная $\left(\frac{dp}{da_1}\right)_t$ должны во всех устойчивых состояниях иметь один и тот же знак, то в случае обращения одной из этих величин в нуль другая тоже должна стать равной нулю, т. е.

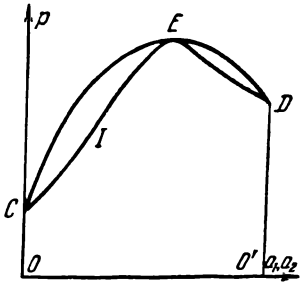
[21-К]. Разность $a_2 - a_1$ и производная $\left(\frac{dp}{da_1}\right)_t$ могут обратиться в нуль только одновременно.

Чтобы воспользоваться [21-К], допустим, что существует такое равновесное состояние двухфазной двухкомпонентной системы, в котором составы обеих фаз одинаковы (т. е. $a_2 = a_1$); обозначим это состояние через σ_∂, температуру, при которой это имеет место, — через t_∂, а изотерму, температура которой равна t_∂, — через τ_∂.

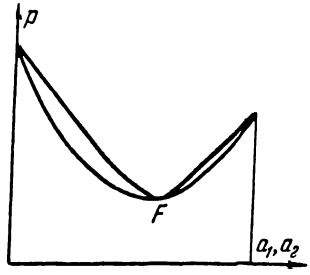
В состоянии σ_∂ разность $a_2 - a_1 = 0$ и согласно [21-К] $\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t = 0$ тоже. А это означает, что давление в состоянии σ_∂ достигает экстремума (максимума или минимума). Таким образом, приходим к теореме:

[21-Л]. Если возможно состояние σ_∂ двухфазной двухкомпонентной системы, то на изотерме τ_∂ давление достигает экстремума в состоянии σ_∂.

Так как давление на обе фазы должно быть одинаковым, то в состоянии σ_∂ изотерма на диаграммах давление—состав



Фиг. 21-17.



Фиг. 21-18.

может иметь только вид, представленный на фиг. 21-17 и 21-18. В точке E давление имеет максимум, в F — минимум.

Теорему [21-Л] можно выразить и в более наглядной форме.

[21-М]. Если давление на одной из изотерм диаграммы давление — состав имеет экстремум, то в экстремальной точке составы обеих фаз одинаковы.

Это — словесное выражение положения:
если

$$\left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t = 0, \quad \text{то} \quad a_2 - a_1 = 0;$$

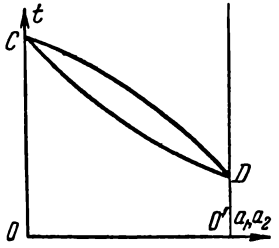
оно согласно [21-К] эквивалентно утверждению [21-Л]:

$$\text{если} \quad a_2 - a_1 = 0, \quad \text{то и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial a_1}\right)_t = 0.$$

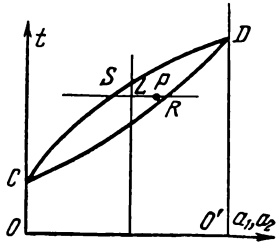
Очевидно, если составы жидкой и газообразной фаз одинаковы, то изобарно-изотермический переход из одной фазы в другую не изменяет состав фаз. Система может рассматриваться как моновариантная; возможен изобарно-изотермический переход всей жидкой фазы в газообразную, и наоборот.

21-12. ДИАГРАММА ТЕМПЕРАТУРА—СОСТАВ

1°. Для исследования свойств двухфазной двухкомпонентной системы наряду с диаграммой давление—состав пользуются также диаграммой температура—состав, на которой по оси ординат откладывают температуру, а по оси абсцисс — состава жидкой и паровой фаз (например, весовую долю одного из компонентов в обеих фазах).



Фиг. 21-19.



Фиг. 21-20.

Ввиду бивариантности системы температура может рассматриваться как функция давления и весовой доли компонента A в жидкой или паровой фазе; таким образом, имеем:

$$t = F_1(a_1, p) \text{ или } t = F_2(a_2, p). \tag{21-22}$$

При $p = \text{const}$

$$t = \psi_1(a_1) \text{ или } t = \psi_2(a_2), \tag{21-23}$$

где

$$\psi_1(a_1) = F_1(a_1, p = \text{const}); \qquad \psi_2(a_2) = F_2(a_2, p = \text{const}).$$

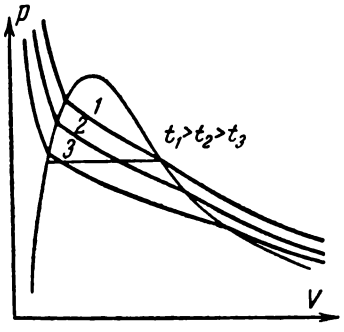
Предположив, что сначала жидкая и паровая фазы состоят только из компонента B ($a_1 = 0$, $a_2 = 0$), а затем a_1 и a_2 возрастают и в конце система состоит только из компонента A ($a_1 = 1$, $a_2 = 1$), получим диаграммы (фиг. 21-19, 21-20), построенные в предположении, что температура возрастает монотонно при постепенном возрастании a_1 от 0 до 1 и a_2 от 0 до 1.

В § 21-8 было уже отмечено, что если каждый из компонентов A и B образует систему жидкость — пар, то при одинаковом давлении температура системы, образованной более

летучим компонентом, будет ниже. Поэтому на фиг. 21-19 более летучим является компонент A, так как

$$t_{A,0}=O'D;\ t_{B,0}=OC;\ O'D<OC;$$

на фиг. 21-20, наоборот, более летучий компонент — B. Поэтому фиг. 21-19 соответствует фиг. 21-7, а фиг. 21-20 — фиг. 21-12.



Фиг. 21-21.

Кроме того, из фиг. 21-21 следует, что при постоянном давлении превращение двухкомпонентной системы в газообразное состояние сопровождается понижением температуры. Отсюда вытекает, что на диаграммах температура—состав всегда нижняя ветвь принадлежит жидкой смеси, а верхняя — паровой смеси.

Совершенно так же, как в § 21-9, получим равенства

$$x_2=\frac{RL}{RS};\quad x_1=\frac{LS}{RS},\qquad (21\text{-}24)$$

определяющие степени сухости и влажности по точкам пересечения R, S изотермы RLS с ветвями жидкости и пара (фиг. 21-20). Из (21-24) мы можем вывести заключение, аналогичное [21-Б]:

[21-Н]. При одной и той же температуре и различных общих весовых долях более летучего компонента A бóльшей общей весовой доле A соответствует бóльшая степень сухости.

2°. Из рассмотрения изобар двухфазной двухкомпонентной системы приходим к следующим результатам:

[21-О]. В пределах температур, при которых двухкомпонентная система двухфазна, весовая доля более летучего компонента A в жидкой фазе меньше, чем в паровой.

Изобарное повышение температуры уменьшает весовые доли A в обеих фазах, причем $a_1<a$ все время, за исключением точки кипения, в которой $a_1=a$; $a_2>a$ все время, за исключением точки росы, в которой $a_2=a$.

Таким образом, $a_2-a_1>0$ и при $d_p t>0$ имеем:

$$d_p a_1<0,\ d_p a_2<0.\qquad (21\text{-}25)$$

[21-Н] и [21-О] означают, что:

[21-П]. При устойчивом равновесии двухкомпонентной двухфазной системы:

1) весовая доля более летучего компонента в газообразной фазе больше, чем в жидкой; 2) изобарное повышение температуры вызывает уменьшение весовой доли более летучего компонента в жидкой и в газообразной фазах.

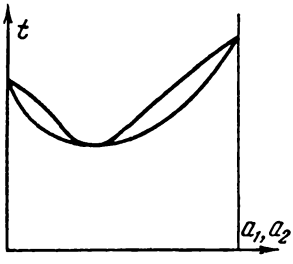
Это — другая форма теоремы Коновалова [21-Е].

3°. Наконец, если на диаграмме температура — состав изобарные изменения температуры немонотонны и (фиг. 21-22 и 21-23) температура имеет экстремум, то из [21-О] следует теорема:

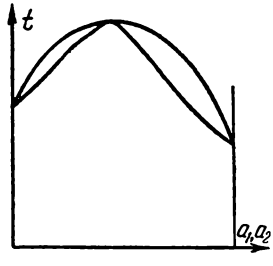
[21-Р]. Если температура на одной из изобар диаграммы температура — состав имеет экстремум, то в экстремальной точке составы обеих фаз одинаковы.

4°. Теоремы [21-Е], [21-Л], [21-П], [21-Р] содержались в фундаментальном исследовании Дж. В. Гиббса („О равновесии гетерогенных веществ", напечатанным двумя частями, 1875 — 1878 гг.), но остались незамеченными.

Работа Д. П. Коновалова[1] была впервые опубликована в 1881 г. и с тех пор все эти теоремы находят широчайшее применение как в физической химии, так и в химической технологии (процессы дистилляции и ректификации, § 21-13). Кроме



Фиг. 21-22.



Фиг. 21-23.

того, теоремы Коновалова вызвали очень большое число теоретических и экспериментальных исследований в России и в других странах.

Некоторые из этих исследований относились к двухкомпонентным системам, образующим жидкую и паровую фазы. В России в этом направлении работал профессор Петербург-

[1] Работа Д. П. Коновалова. Об упругости пара растворов, ЖРФХО, 16 П (1884), Ann. Phys. Chem. (3) 14, 34, 219, 1881.

ского университета М. С. Вревский; наиболее важный из полученных им результатов носит название „закона Вревского“

Другие исследования показали, что теоремы Коновалова применимы не только к двойным системам, состоящим из жидкой и паровой фаз, но и к ряду других систем.

Так, Розебум (Голландия) применил теоремы Коновалова (с небольшими изменениями) к замерзанию двойных смесей, что очень важно для металлургии.

Теоремы Коновалова об экстремумах давления и температуры оказались справедливыми не только в случае всех двухфазных двухкомпонентных (т. е. бивариантных) систем, но и в случае любой неоднородной системы, вариантность которой равна 2 или больше 2.

Если не пренебрегать поверхностным слоем и кроме экстремумов давления и температуры ввести еще экстремумы поверхностного натяжения, то теоремы Коновалова применимы и к системам, содержащим поверхностные фазы (во Франции наиболее интересные исследования этих вопросов принадлежат П. Дюгему, Сорелю, Э. Жугэ; в Советском Союзе недавно вышли из печати работы А. Сторонкина, „Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем“ (Ленинград, 1948) и А. А. Акопяна „Применения термодинамики к теории смесей“ (Ереван, 1949).

21-13. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИМЕНЕНИЯХ ТЕОРИИ ДВУХФАЗНЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ПАРОВОЙ ФАЗОЙ

1°. В этом параграфе весьма кратко описаны основные технические применения теории двухфазных смесей.

Несмотря на техническую важность этих применений и поучительность соответствующих расчетов, их подробное изложение здесь невозможно, так как это увеличило бы объем книги.

В конце § 21-1 было указано, что из двухфазной двухкомпонентной системы можно выделить один из компонентов. Правильнее было бы сказать, что в такой системе можно вызвать процессы, в результате которых в одной из фаз весовая доля одного компонента становится как угодно близкой к единице, весовая же доля другого приближается к нулю (при этом по мере приближения весовых долей к единице и нулю масса фазы заметно уменьшается).

Так, например, в обычной серной кислоте весовая доля серной кислоты (H_2SO_4) равна 0,65, весовая доля воды 0,35. Путем дистилляции (см. п. 2°) можно получить серную кислоту, в которой весовая доля H_2SO_4 равна 0,985 и больше.

В промышленности обычно приходится выделять какой-либо компонент или разделять на компоненты двухфазную

систему, образованную не двумя, а бо́льшим числом компонентов (например, выделение кислорода или азота, или кислорода и азота из воздуха, который, как известно, содержит в малом количестве и другие газы).

Однако и в этих случаях приходится осуществлять те же процессы, что и при двухкомпонентных системах. Поэтому последние только и будут рассматриваться в дальнейшем.

2°. Процессы дистилляции и ректификации. Дистилляцией называется образование пара из жидкой смеси, причем весовая доля более летучего компонента в паре больше, чем в жидкости, и постепенно уменьшается в обеих фазах в течение процесса.

Дистилляция может быть изобарной или изотермической.

Ректификацией называется образование жидкой смеси („конденсата") из пара, причем весовая доля более летучего компонента в конденсате меньше, чем в „остаточном" паре, и увеличивается в обеих фазах в течение процесса.

Ректификация также может быть изобарной или изотермической.

Целью обеих этих операций является разделение однородной смеси (жидкой — в случае дистилляции, газообразной — в случае ректификации) на две фазы, причем согласно теореме Коновалова в паровой фазе весовая доля более летучего компонента оказывается всегда больше, чем в жидкой.

На практике в некоторых аппаратах одновременно осуществляются обе операции.

3°. Рассмотрим изотермическую дистилляцию. Обозначим через m_1 и V массу жидкой фазы и объем всей системы (т. е. жидкой и паровой фаз). Ввиду бивариантности двухфазной двухкомпонентной системы можно рассматривать p как функцию V и t. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial m_1}\right)_t=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t\left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_t$$

Но во всех состояниях устойчивого равновесия $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t<0$; к тому же $\left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_t<0$, так как удельный объем жидкой смеси меньше удельного объема паровой фазы.

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial m_1}\right)_t>0, \tag{21-26}$$

т. е. при изотермической дистилляции ($d_t m_1<0$) давление должно уменьшаться:

$$d_t p<0, \tag{21-27}$$

а при изотермической ректификации ($d_t m_1 > 0$) давление должно возрастать:

$$d_t p > 0. \tag{21-28}$$

Пусть компонент A более летуч, чем B; тогда весовая доля A в паровой фазе больше, чем в жидкой, и изотермическое уменьшение давления вызывает уменьшение весовой доли A в обеих фазах.

Если, наоборот, A менее летуч, чем B, то весовая доля A в паровой фазе меньше, чем в жидкой, и изотермическое уменьшение давления вызовет увеличение весовой доли A в обеих фазах.

Полученные результаты вполне подтверждают характеристику дистилляции, приведенную в п. 2°.

В § 21-9 было показано, что если при изотермическом изменении давления (например, при изотермической дистилляции) общая масса всей системы постоянна, то весовая доля a_1 летучего компонента A в жидкой фазе не может быть больше общей весовой доли a компонента A, а весовая доля a_2 в паровой фазе не может стать меньше этой общей доли (т. е. $a_1 \geqslant a$, $a_2 \leqslant a$).

Поэтому для изменения весовой доли a_1 или a_2 в очень широких пределах нужно изменять общую массу всей системы. Это и имеет обычно место при дистилляции, так как образующийся пар отводится или постепенно, или отдельными порциями. В последнем случае дистилляция называется дробной.

При неуклонном удалении образующегося пара весовая доля более летучего компонента A в жидкой фазе (в „остатке"), постепенно уменьшаясь, стремится к нулю и, таким образом, получается остаток, в котором весовая доля менее летучего компонента B весьма близка к единице (например, $b_1 = 0{,}985$, если B — серная кислота, а A — вода).

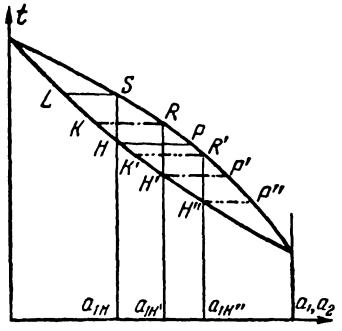
4°. Положение, выраженное соотношением (21-27), справедливо во всех случаях изотермической дистилляции. Когда на диаграмме давление—состав давление имеет экстремум, то (21-27) приводит к следующим результатам.

Пусть (фиг. 21-17) давление имеет максимум в точке E. Тогда, так как $d_t p < 0$, то при изотермической дистилляции состояние системы должно все больше и больше удаляться от E.

Если в начальный момент состояние системы изображалось точкой I, находящейся между C и E, то изотермическая дистилляция (с отводом пара) приближает жидкий остаток к состоянию, изображаемому точкой C.

Если же в начальный момент состояние системы изображается точкой, находящейся между E и D, то при изотермической дистилляции точка, изображающая состояние системы, удаляясь от E, будет приближаться к D и, таким образом, в жидком остатке весовая доля компонента A (оказывающегося после максимума между E и D менее летучим, чем B) будет стремиться к единице.

При наличии минимума (фиг. 21-18) независимо от начального состояния изотермическая дистилляция приближает к состоянию F минимального давления (так как $d_t p < 0$), т. е. удаляет от тех состояний, в которых жидкий остаток был бы однокомпонентным.



Фиг. 21-24.

5°. Кроме дистилляции с отводом пара нередко осуществляют так называемую последовательную дистилляцию, которая может быть изобарной или изотермической.

Опишем здесь последовательную изобарную дистилляцию.

Пусть дистилляция при неизменном общем составе, т. е. без отвода пара, начинается, когда состав a_{1H} и температура жидкости изображаются точкой H (фиг. 21-24). При дистилляции температура и состав жидкости и пара будут соответственно изменяться по линиям HKL и PRS; состав пара будет приближаться к начальному составу жидкости и совпадет с последним в точке S, т. е. $a_{2S} = a_{1H}$. Но если дистилляцию прервать до точки (L, S), например в точке (K, R), то весовая доля a_{2R} дистиллата (т. е. пара) будет больше весовой доли a_{1H} начальной жидкости. Отделим пар в R от жидкости и превратим его изобарным понижением температуры в жидкость H'. Весовая доля A в этой жидкости $a_{1H'} = a_{2R}$, т. е. $a_{1H'} > a_{1H}$: весовая доля более летучего компонента A в жидкости H' больше, чем в начальной жидкости H. Теперь можно снова произвести дистилляцию ($H'K'K$, $P'R'R$), прервать ее в точке (K', R'), снова отделить пар от жидкости и превратить его изобарным понижением температуры в жидкость H'', причем $a_{1H''} = a_{2R'}$, т. е.

$$a_{1H''} > a_{1H'} > a_{1H}.$$

Жидкость H'' снова можно подвергнуть дистилляции и т. д.

Таким образом, можно прийти к жидкости или пару, в которых весовая доля более летучего компонента значительно

больше, чем в начальной жидкой смеси, но, очевидно, масса полученной таким способом жидкости или паровой фазы гораздо меньше массы начальной жидкости.

Следует отметить разницу между дистилляцией с отводом пара и последовательной дистилляцией.

В первом случае при постоянном давлении постепенно возрастают температура и весовая доля менее летучего компонента в остатке (т. е. в жидкой фазе). Во втором, наоборот, температура каждого последующего осадка или дистиллата ниже, а весовая доля более летучего компонента больше, чем в предыдущем остатке или дистиллате.

21-14. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ КОЛОННЫХ АППАРАТОВ С ТАРЕЛКАМИ

1°. Если температуры паровой и жидкой смесей, образованных одними и теми же двумя компонентами, различны, то при соприкосновении этих смесей в обеих фазах происходят изменения, выравнивающие температуры и приводящие к равновесию. Чем больше поверхность соприкосновения, тем быстрее устанавливается равновесие. Поверхность эта оказывается наибольшей, когда пар проходит через толщу жидкости.

Пусть (фиг. 21-25) состояния пара и жидкости изображаются на диаграмме температура — состав точками H_2' и H_1', причем $t_2 > t_1$ При прохождении пара через жидкость температура пара понизится, температура жидкости повысится, поэтому когда установится равновесие, то состояния паровой и жидкой фаз изобразятся точками K_2, K_1; в K_2 и K_1 весовая доля более летучего компонента соответственно больше, чем в H_2' и H_1'.

2°. На этом основано устройство так называемых ректификационных колонн.

Колонна представляет цилиндр (фиг. 21-26), снабженный по всей высоте плоскими сосудами („тарелками"). В дне каждой тарелки имеются мелкие отверстия. Температура в колонне постепенно понижается от дна к верхней части. Это достигается тем, что дно колонны обогревается, а в верхнюю часть колонны вводится жидкость, температура которой ниже температуры на дне.

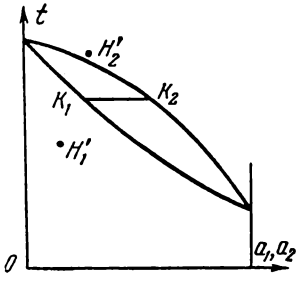
Мы здесь рассмотрим не пуск колонны в ход, а только стационарный режим ее работы.

Вводимая жидкость падает с вышележащей тарелки на нижележащую, став несколько беднее более летучим компонентом. На дне же колонны жидкая смесь (как уже сказано) нагревается и образуется пар, который, поднимаясь, обогащается более летучим веществом. Таким образом, на дне колонны собирается жидкость, наиболее бедная летучим веще-

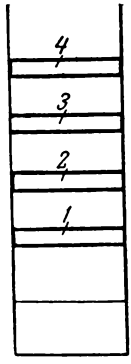
ством, почти не содержащая этого компонента, а из верхней части колонны удаляется пар, в котором весовая доля более летучего компонента велика.

Чтобы понять, как это происходит, пронумеруем тарелки, считая первой тарелку, ближайшую ко дну, и предположим, что в некоторый момент времени в каждой тарелке жидкая и паровая фазы находятся в равновесии.

Ввиду того, что тарелки сверху открыты, пар $(n-1)$-й тарелки будет подниматься и проникнет через отверстия на дне n-ной тарелки в жидкость, содержащуюся в этой тарелке. Жидкость, поглощая этот пар, увеличивается в массе и объеме и переливается из n-ной тарелки в $(n-1)$-ю. То же происходит в каждой паре соседних тарелок.



Фиг. 21-25.



Фиг. 21-26.

Таким образом, в n-ную тарелку поступают пар $(n-1)$-й тарелки, имеющий температуру t_{n-1}, и жидкость $(n+1)$ тарелки, имеющая температуру t_{n+1}, причем $t_{n-1} > t_{n+1}$. Поэтому согласно вышесказанному жидкость, переходя из $(n+1)$-й тарелки в n-ную, становится беднее более летучим компонентом, а пар при переходе из $(n-1)$-й тарелки в n-ную обогащается этим компонентом.

Следовательно, на дне колонны собирается жидкость с наименьшей весовой долей более летучего вещества; в верхней же части колонны оказывается пар с наибольшей весовой долей более летучего компонента.

3°. Типичным является получение в ректификационной колонне жидкого кислорода из воздуха. Температуры кипения жидких кислорода и азота под атмосферным давлением равны соответственно $t_{O_2} = -182°$ С и $t_{N_2} = -195{,}5°$ С. Следовательно, азот более летуч, чем кислород. Если вводить в ректификационную колонну жидкий воздух под давлением 1 *ат* и $t = -195°$ С, то жидкая фаза на дне будет содержать 98%

кислорода при $t = -182°$ С, а весовая доля кислорода в газе (паре), удаляемом из верхней части колонны, будет составлять 0,07.

Существуют ректификационные колонны, дающие одновременно и почти чистый кислород и почти чистый азот. Но мы не будем описывать их устройство.

ЗАДАЧИ

21-1. Изобразить процесс дистилляции (обычной и последовательной) в координатной системе $a_2 - a_1$, когда в двухкомпонентной двухфазной системе более летучими являются: 1) компонент A; 2) компонент B.

21-2. Построить диаграмму $a_2 - a_1$ для случая, когда в координатной системе $p - a_1$ давление имеет: 1) максимум; 2) минимум.

21-3. Изобразить процесс обычной дистилляции в координатной системе $a_2 - a_1$ для случаев, рассмотренных в задаче 21-2. Рассмотреть случаи, когда a_1 меньше и больше значения a_1 в экстремуме.

В этой главе вовсе не рассмотрен интересный частный случай „идеальной" двухфазной двухкомпонентной системы, т. е. такой, в паровой фазе которой парциальное давление каждого компонента пропорционально молярной доле этого компонента в жидкой фазе:

$$\frac{p_A}{a_1'} = \text{const}; \qquad \frac{p_B}{b_1'} = \text{const},$$

где a_1' и p_A — молярная доля A в жидкой фазе и его парциальное давление в паровой фазе (рассматриваемой как идеальный газ); аналогичный смысл имеют b_1' и p_B.

Обозначим давление пара компонента A и компонента B, когда каждый из них образует моновариантную систему жидкость — пар, соответственно через Π_A и Π_B. Тогда

$$\frac{p_A}{a_1'} = \frac{\Pi_A}{1}, \qquad \frac{p_B}{b_1'} = \frac{\Pi_B}{1};$$

или

$$p_A = \Pi_A a_1'; \quad p_B = \Pi_B b_1'.$$

Задачи 21-4—21-6 посвящены идеальным системам.

21-4. Показать, что в координатной системе $p - a_1'$ ветвь пара идеальной двухкомпонентной двухфазной системы является прямой линией.

21-5. Построить диаграмму $p - a_2'$, где a_2' — молярная доля компонента A в паровой фазе идеальной двухкомпонентной двухфазной системы.

Указание: помнить, что в случае смеси идеальных газов A и B

$$p : p_A : p_B = n_2 : n_{2A} : n_{2B}$$

или

$$p_A : p = \frac{n_{2A}}{n_2} = a_2'; \quad p_B : p = \frac{n_{2B}}{n_2} = b_2'.$$

Воспользоваться результатом задачи 21-4.

21-6. Показать, что в определении идеальной двухфазной двухкомпонентной системы можно молярные доли заменить весовыми, т. е. показать, что не только

$$\frac{a_2'}{b_2'} = \frac{a_1'}{b_1'} \frac{\Pi_A}{\Pi_B}, \text{ но и } \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_1}{b_1} \frac{\Pi_A}{\Pi_B}$$

(a_1, a_2, b_1, b_2 — весовые доли; a_1', a_2', b_1', b_2' — молярные).

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ВТОРАЯ

ТЕОРЕМА НЕРНСТА

22-1. ЗАДАЧА, ВЫДВИНУТАЯ НЕРНСТОМ

1°. Знание численных значений свободной энергии (F) и термодинамического потенциала (G) было бы весьма полезным в ряде вопросов. В подтверждение этого рассмотрим два простых примера.

Как известно, некоторые реакции осуществляются с целью получения работы. Это, например, имеет место, когда реакция сопровождается получением электрического тока: энергия тока может быть использована для совершения внешней работы. При изотермической реакции изменение свободной энергии системы (см. § 18-5) должно быть не больше внешней работы; поэтому максимальное абсолютное значение этой работы равно уменьшению свободной энергии и могло бы быть легко определено при знании численных значений F_1 и F_2 свободной энергии до и после реакции.

Другой пример. Известно, что два тела не всегда могут вступать в реакцию. Так, например, обыкновенно твердые тела непосредственно не реагируют друг с другом; для осуществления реакции их сначала порознь растворяют, а затем растворы смешивают; при этом продукт реакции иногда выпадает из раствора.

Предположим, что химический состав тела C таков, что он мог бы быть образован телами A и B, если бы они вступили в реакцию.

Прежде чем приступить к попыткам осуществления реакции между A и B, было бы целесообразно выяснить те условия, при которых эта реакция возможна. Так, если объем и температура систем тел A и B должны быть соответственно равны

объему и температуре тела C, то критерием возможности реакции является по § 18-5 неравенство

$$F_C - F_{A,B} \leqslant 0,$$

где F_C и $F_{A,B}$ — свободные энергии тела C и системы тел A и B.

Мы могли бы воспользоваться этим критерием, если бы знали численные значения свободных энергий F_C и $F_{A,B}$.

2°. По определению

$$F = U - TS, \quad G = U - TS + pV = H - TS.$$

Значения внутренней энергии (U) и энтропии (S) неопределимы без дополнительных, не содержащихся в первом и во втором началах термодинамики предположений. Это проявляется в том, что выражения внутренней энергии и энтропии содержат по одной неопределимой постоянной величине (например, считая теплоемкость C_v идеального газа постоянной, имеем:

$$U = C_v T + a; \quad S = R \ln V + C_v \ln T + b, \tag{22-1}$$

где константы a и b неопределимы).

Обе эти величины входят в выражения свободной энергии и термодинамического потенциала. Отсюда ясно, что численные значения F и G не могут быть установлены без дополнительных предположений.

Однако обратим внимание на то, что в разобранных выше двух примерах нас интересовали не численные значения F_1 и F_2 (или F_C и $F_{A,B}$) свободных энергий в отдельных состояниях, а численные значения приращения $F_2 - F_1$ (или $F_C - F_{A,B}$).

Если обратиться к разностям $U_2 - U_1$ и $S_2 - S_1$, предполагая состояния 1 и 2 совершенно произвольными, то в случае идеального газа постоянного состава согласно (22-1)

$$U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1); \quad S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \tag{22-2}$$

т. е. константы a и b выпадают из выражений разностей $U_2 - U_1$ и $S_2 - S_1$.

Поэтому может показаться, что неопределимые константы, содержащиеся в F и G, выпадают также из разностей $F_2 - F_1$, $G_2 - G_1$. Но это не так. В самом деле, в случае идеального газа постоянного состава имеем на основании (22-1):

$$F_2 - F_1 = C_v [T_2 (1 - \ln T_2) - T_1 (1 - \ln T_1)] - \\ - R [T_2 \ln V_2 - T_1 \ln V_1] - (T_2 - T_1) b.$$

Как видим в разности $F_2 - F_1$, здесь нет константы a, константа же b образует слагаемое $(T_2 - T_1)b$, которое обращается в нуль только тогда, если в состояниях 1 и 2 температура одна и та же.

Рассмотрим еще смесь идеальных газов, в которой может произойти реакция, и снова будем считать молярную теплоемкость C_{v_i} каждого из участвующих в смеси газов (A', A_2, A^l, ...) постоянной. Тогда (22-1) для газа перепишется так:

$$U_i = n_i (C_{v_i} T + a_i); \quad S_i = n_i \left(R \ln \frac{V}{n_i} + C_{v_i} \ln T + b_i \right), \quad (22\text{-}3)$$

где a_i и b_i — молярные константы интегрирования, а n_i — число граммолей газа A^i.

Обозначим начальные и конечные состояния этой смеси соответственно значками $'$ и $''$. Тогда при $T'' = T' = T$ и $V'' = V' = V$ находим:

$$U'' - U' = [\Sigma (n_i'' - n_i') C_{v_i}] T + \Sigma (n_i'' - n_i') a_i;$$

$$S'' - S' = R\Sigma (n_i' \ln n_i' - n_i'' \ln n_i'') + [\Sigma (n_i'' - n_i') C_{v_i}] \ln T + \Sigma (n_i'' - n_i') b_i.$$

Следовательно, разность $F'' - F'$ будет содержать константы a_i и b_i в виде двух слагаемых

$$\Sigma (n_i'' - n_i') a_i - T\Sigma (n_i'' - n_i') b_i.$$

Таким образом, даже в том частном случае, когда температура в конечном и начальном состояниях одинакова, приращение F''-F', вызванное реакцией, зависит от обеих констант $(a_i$ и $b_i)$ каждого газа.

Из сказанного нужно заключить, что константы интегрирования в выражениях U, S, H (которые, как много раз было упомянуто, являются функциями величин, считающихся постоянными при интегрировании) всегда содержатся и в выражениях приращений $F_2 - F_1$ или $G_2 - G_1$.

3°. Калорическими величинами называются те величины (теплоемкости и скрытые теплоты), которые определяются путем калориметрических измерений; эти измерения обычно больших затруднений не представляют.

При $V = \text{const}$ и $t = \text{const}$ приращение $U_2 - U_1$ равно скрытой теплоте процесса и, следовательно, может быть установлено по калорическим данным. Приращение же $S_2 - S_1$ энтропии, а значит, и приращение свободной энергии не могут быть вообще определены на основании одних только этих величин.

Сказанное только что относительно разностей $U_2 - U_1$, $S_2 - S_1$ и $F_2 - F_1$ можно повторить в случае изобарно-изотермического процесса относительно $H_2 - H_1$, $S_2 - S_1$ и $G_2 - G_1$.

Нернст первый показал (в 1906 г.), что существует большая группа систем, в которых приращения свободной энергии и термодинамического потенциала, вызываемые изотермическими процессами, вполне определяются калорическими величинами.

Это заключение опирается на предложенную им же гипотезу (часто называемую теоремой Нернста, тепловой теоремой, третьим началом термодинамики), приведшую к более важным последствиям, чем само определение приращения свободной энергии и термодинамического потенциала: благодаря этой гипотезе был установлен ряд свойств большой группы систем при очень низких температурах.

Некоторые из этих свойств оказались неожиданными.

22-2. ИЗОТЕРМО-ИЗЭНТРОПИЧЕСКИЕ И ИЗОТЕРМО-АДИАБАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ; ИХ ОБЩИЕ СВОЙСТВА

1°. Назовем изотермо-адиабатными при температуре t те состояния, в которых при этой температуре любой обратимый изотермический процесс является вместе с тем и адиабатным.

В § 12-7 было показано, что иногда участок обратимой адиабаты сливается с участком изотермы или обратимая адиабата и изотерма имеют общую касательную.

Состояния, в которых такое совпадение или соприкасание имеет место для любого обратимого изотермического процесса, и будут изотермо-адиабатными.

При температурах, отличных от 0° К, обратимая адиабата является вместе с тем и изэнтропой. Но, как мы сейчас увидим, при $T = 0$ обратимая адиабата может и не оказаться изэнтропой.

Поэтому при $T = 0$ нужно изотермо-адиабатные состояния отличать от изотермо-изэнтропических, т. е. таких состояний, в которых любой обратимый изотермический процесс оказывается и изэнтропическим.

Ниже выведены основные свойства изотермы адиабатных и изотермо-изэнтропических состояний. Зная эти свойства, мы можем правильнее оценить значение гипотезы Нернста, заключающейся в утверждении, что состояния некоторых систем являются изотермо-изэнтропическими при $T = 0$.

2°. Из равенства

$$DQ = TdS$$

следует, что в обратимом процессе при $T \neq 0$ DQ и dS обращаются в нуль одновременно; это означает, что при температурах, отличных от абсолютного нуля, обратимая адиабата совпадает с изэнтропой.

Чтобы перейти к адиабатам при $T=0$, допустим, что в некотором элементарном обратимом процессе признак α системы получил приращение $d\alpha$; тогда

$$\frac{DQ}{d\alpha}=T\frac{\partial S}{\partial \alpha}.$$

Из этого равенства вытекает, что при $T=0$ процесс обратимого изменения α будет неизбежно адиабатным, если только производная $\frac{\partial S}{\partial \alpha}$ конечна (а не бесконечно велика). При $\frac{\partial S}{\partial \alpha}=0$ обратимо-адиабатный процесс будет и изэнтропическим; если же $\frac{\partial S}{\partial \alpha}$ отлична от нуля, но конечна, обратимый процесс будет адиабатным, но не изэнтропическим. При $\left|\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right|=\infty$ и $T=0$ произведение $T\frac{\partial S}{\partial \alpha}$ может и не быть равным нулю; в этом случае процесс не будет ни изэнтропическим, ни адиабатным.

Таким образом, при температуре абсолютного нуля обратимо-адиабатный процесс не будет изэнтропическим, если $\frac{\partial S}{\partial \alpha}\neq 0$.

Основываясь на только что сказанном, нетрудно определить, в каких случаях состояние системы окажется изотермо-адиабатным или изотермо-изэнтропическим при $T=0$.

Пусть система имеет $n+2$ параметров:

$$x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n,\ t,\ m,$$

причем масса m постоянна, а $x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n$ означают любые независимые признаки системы, кроме энтропии S. Ввиду этого S будет функцией $x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n, t\ (m=\text{const})$ и

$$dS=\frac{\partial S}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial S}{\partial x_2}dx_2+\ldots+\frac{\partial S}{\partial x_n}dx_n+\frac{\partial S}{\partial t}dt=$$
$$=\Sigma\frac{\partial S}{\partial x_k}dx_k+\frac{\partial S}{\partial t}dt, \qquad (22\text{-}4)$$

а в изотермических процессах

$$d_tS=\frac{\partial S}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial S}{\partial x_2}dx_2+\ldots+\frac{\partial S}{\partial x_n}dx_n=\Sigma\frac{\partial S}{\partial x_k}dx_k. \qquad (22\text{-}5)$$

В обратимом элементарном изотермическом процессе

$$D_tQ=Td_tS=T\Sigma\frac{\partial S}{\partial x_k}dx_k. \qquad (22\text{-}6)$$

Так как величины $x_1, x_2, \ldots, x_n$, независимы друг от друга, то в произвольном обратимо-изотермическом процессе дифференциалы $dx_1, dx_2, \ldots, dx_n$ будут произвольными бесконечно малыми; поэтому в (22-5) $d_t S = 0$ при любом обратимом процессе только в случае, если каждая из частных производных правой части равна нулю, т. е.

$$d_t S = 0, \text{ если } \frac{\partial S}{\partial x_1} = 0; \quad \frac{\partial S}{\partial x_2} = 0; \ \ldots\ ; \quad \frac{\partial S}{\partial x_n} = 0, \qquad (22\text{-}7)$$

в частности если

$$\frac{\partial S}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = 0, \ \ldots \qquad (22\text{-}7')$$

Из (22-7) следует:

[22-А]. Состояние системы будет изотермо-изэнтропическим только при температуре, удовлетворяющей тому условию, что каждая из частных производных

$$\frac{\partial S}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial S}{\partial x_2}, \ \ldots\ , \quad \frac{\partial S}{\partial x_n},$$

взятых при $t = \text{const}$, равна нулю.

Это положение справедливо и при абсолютном нуле.

Для большей четкости условимся отмечать индексом 0 значения всех величин при абсолютной температуре $T=0$. Так, S_0 и $x_{1,0}$ будут значения энтропии и параметра x_1 при $T=0$; $\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{v,0}$ — частная производная энтропии по температуре при $T=0$ и $V=\text{const}$; $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{k,0}}\right)_t$ — частная производная энтропии по x_k при постоянной температуре, равной $T=0°\text{K}$; $C_{v,0}$ — теплоемкость при постоянном объеме, когда $T=0$, и т. д.

Из [22-А] заключаем, что состояние системы будет изотермо-изэнтропическим при $T=0$ только тогда, если

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{1,0}}\right)_t = 0, \ \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{2,0}}\right)_t = 0, \ \ldots\ , \ \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{n,0}}\right)_t = 0. \qquad (22\text{-}8)$$

Если при $T=0$ абсолютное значение ни одной из частных производных

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{1,0}}\right)_t, \ \ldots\ , \ \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{n,0}}\right)_t$$

не становится бесконечно большим, то в (22-6)

$$\sum \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{k,0}}\right) dx_{k,0} \text{ и } d_t S_0$$

будут бесконечно малыми, а не равными нулю, и поэтому всякий обратимый изотермический процесс окажется вместе с тем и адиабатным, но не изэнтропическим. Таким образом:

[22-Б]. При температуре абсолютного нуля состояние системы будет изотермо-адиабатным, если

$$\left|\frac{\partial S_0}{\partial x_{1,0}}\right|\neq\infty,\ \left|\frac{\partial S_0}{\partial x_{2,0}}\right|\neq\infty,\ \ldots,\ \left|\frac{\partial S_0}{\partial x_{n,0}}\right|\neq\infty. \tag{22-9}$$

3°. Обозначим индексом x процесс, в котором изменяется температура, а все остальные параметры $x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n$ и масса m постоянны.

Тогда по (22-4) теплоемкость этого процесса

$$C_x=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_x.$$

Очевидно, при $T=0$

$$C_{x,0}=0,\ \text{если}\ \left|\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{x,0}\right|\neq\infty. \tag{22-10}$$

Здесь следует упомянуть важную математическую теорему: если $z=f(y_1, y_2, \ldots, y_n)$, где $y_1, y_2, \ldots, y_n$ — независимые аргументы, то при конечных значениях $y_1, y_2, \ldots, y_n$ абсолютное значение z может стать бесконечно большим только при условии, что абсолютное значение хоть одной из частных производных

$$\frac{\partial z}{\partial y_1},\ \frac{\partial z}{\partial y_2},\ \ldots,\ \frac{\partial z}{\partial y_n}$$

будет бесконечно большим.

Отсюда вытекает, что условия

$$\left|\frac{\partial z}{\partial y_1}\right|\neq\infty,\ \left|\frac{\partial z}{\partial y_2}\right|\neq\infty,\ \ldots,\ \left|\frac{\partial z}{\partial y_n}\right|\neq\infty$$

являются достаточными (но не необходимыми) для $|z|\neq\infty$ т. е. для конечности z при конечных значениях $y_1, y_2, \ldots, y_n$.

Выше нами были приняты за параметры системы признаки $x_1, x_2, \ldots, x_n$, t и масса $m=\text{const}$.

Таким образом, так как $S=f(x_1, x_2, \ldots, x_n, t)$, то при $T=0$ и при наличии условий (22-9) и (22-10) абсолютное значение S_0 не может быть бесконечно большим.

В последующем мы, ради краткости, будем называть системами σ все те системы, в которых одновременно выполняются условия (22-9) и (22-10).

Пользуясь этим термином, можно (22-10) и [22-Б] выразить так:

[22-В]. При абсолютном нуле системы σ являются изотермо-адиабатными (но могут не быть изотермо-изэнтропическими); их теплоемкость $C_{x,0}$ равна нулю.

4°. Приведем примеры систем, которые не могут быть системами σ.

Системами σ не могут быть системы жидкость — пар, если предположить, что вблизи $T=0$ ветвь пара не изменяет хода и продолжает асимптотически приближаться к оси OS (однако в этой неизменности нельзя быть уверенным). Действительно,

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial m_0''}\right)_t = s_0'' - s_0'$$

(индекс 0 по условию означает „при $T=0$“).

В указанном выше предположении из диаграммы $T-S$ (фиг. 22-1) видно, что при приближении к абсолютному нулю удельная энтропия насыщенного пара беспредельно возрастает. Таким образом, $s_0''=\infty$, $\left(\frac{\partial S_0}{\partial m_0''}\right)_t=\infty$.

То же имеет место и во всякой моновариантной системе с газовой фазой (например, $CaCO_3+CaO+CO_2$) ,т. е.

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial m_{z,0}}\right)_t=\infty,$$

где m_z — масса газа.

На диаграмме T—S (фиг. 22-1) область газа располагается правее и выше ветви пара. Из рассмотрения изэнтроп $a_0a''a$, $b_0b''b$, $c_0c''c$ видно, что изэнтропическое понижение температуры переводит газ в состояние насыщенного пара, после чего начинается образование жидкости, причем если понижение температуры осуществляется по изэнтропе, находящейся на конечном расстоянии от оси OT, то при приближении к абсолютному нулю степень сухости также стремится к нулю, т. е. при $T=0$ вещество оказывается в виде жидкости.

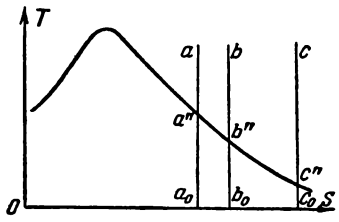
При одной и той же температуре удельная энтропия газа всегда больше удельной энтропии насыщенного пара того же вещества.

Таким образом, если при приближении к абсолютному нулю удельная энтропия насыщенного пара стремится к бесконечности, то же самое следует сказать об удельной энтропии газа.

Из сказанного следует, что при температурах, очень близких к абсолютному нулю, удельная энтропия вещества в газообразном виде должна быть очень велика и будет стремиться к бесконечности при $T\to 0$°K.

В связи с этим находится вопрос об энтропии растворов. Мы принимаем, что растворенное вещество находится в состоянии газа*. Следовательно, при очень низких температурах энтропия раствора будет очень велика и будет стремиться к бесконечности при приближении к абсолютному нулю.

Таким образом, ясно, что при $T=0$ энтропия моновариантных систем с газовой фазой, газов и растворов стремится к бесконечности. Эти системы не могут быть изотермо-изэнтропическими при $T=0$, не являются системами σ [так как при $S_0=\infty$ не все условия (22-9) и (22-10) могут быть выполнены].



Фиг. 22-1.

5°. К системам σ могут быть отнесены:

а) однофазные жидкие или твердые системы, представляющие собой химические соединения или элементы, но не растворы;

б) неоднородные системы, вариантность которых равна или больше единицы и фазы которых таковы же, как в п. „а“;

в) наконец, современные теории предполагают, что при приближении к абсолютному нулю природа газов изменяется так, что их энтропия оказывается конечной при $T=0$.

В этом предположении газы должны быть отнесены к системам σ.

22-3. СВОЙСТВА ИЗОТЕРМО-АДИАБАТНЫХ И ИЗОТЕРМО-ИЗЭНТРОПИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ

1°. В последующем нужно помнить, что при температурах, отличных от абсолютного нуля, термины „изотермо-адиабатное состояние“, „изотермо-изэнтропическое состояние“ являются синонимами; при $T=0$ эти два понятия не совпадают; изотермо-изэнтропическое состояние является частным видом изотермо-адиабатного состояния.

Изотермо-адиабатные состояния обладают некоторыми общими свойствами, одинаковыми для всех систем.

Приводимые ниже положения [22-Г] и [22-Д] были выведены в гл. 7.

[22-Г]. В изотермо-адиабатном состоянии теплоемкости всех обратимых процессов одинаковы и не могут быть отрицательными.

---

* В настоящее время эта точка зрения считается устаревшей; но современные взгляды также приводят к результату, что растворы не являются системами σ.

[22-Д]. В изотермо-адиабатном состоянии скрытые теплоты (в частности, l, b) всех обратимых процессов равны нулю.

Эта теорема вытекает также из (22-7) при $T\neq 0$ и из конечности $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{k,0}}\right)_t$ при $T=0$.

Действительно, по (22-6) скрытая теплота изменения

$$\left(\frac{DQ}{\partial x_k}\right)_t = T\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_t;$$

при $T\neq 0$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_t = 0$,

при $T=0$ и $\left|\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{k,0}}\right)_t\right| \neq \infty$

$$\left(\frac{DQ}{\partial x_k}\right)_t = 0.$$

Отсюда и следует справедливость положения [22-Д] при любой температуре, когда система изотермо-адиабатна.

2°. Покажем, как приближаются к нулю скрытые теплоты, когда температура процесса приближается к той температуре, при которой состояние системы изотермо-адиабатно или изотермо-изэнтропично.

Обозначим через $T_a(t_a)$ температуру изотермо-адиабатного состояния, и пусть изотермический процесс осуществляется при температуре $T'=T_a+dT$, где dT рассматривается как бесконечно малая первого порядка.

При $T_a > 0°\,\mathrm{K}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T_a} = 0$; поэтому, предполагая изменения физических величин непрерывными, мы должны заключить, что при температуре T', бесконечно близкой к T_a, производные $\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'}$ будут отличаться от $\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T_a} = 0$ на бесконечно малую, т. е. производные $\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'}$ будут бесконечно малыми — не ниже первого порядка. Ввиду этого скрытые теплоты

$$\left(\frac{DQ}{\partial x_k}\right)_{T'} = T'\left(\frac{\partial S}{\partial x_{k,0}}\right)_{T'}$$

тоже будут бесконечно малыми — не ниже первого порядка.

Если состояние оказывается изотермо-адиабатным при $T_a=0$, то по (22-10)

$$\left|\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{k,0}}\right)_t\right| \neq \infty,$$

т. е. $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{k,0}}\right)_t$ может быть конечной, отличной от нуля. Производная $\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'}$, очевидно, тоже будет (при непрерывности изменений физических величин) конечной и отличной от нуля. Поэтому, так как $T'=T_a+dT$,

$$\left(\frac{DQ}{\partial x_k}\right)_{T'}=T'\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'}=dT\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'},$$

т. е. при $T'=\text{const}$ скрытая теплота $\left(\frac{DQ}{\partial x_k}\right)_{T'}$ тоже будет бесконечно малой первого порядка.

В случае состояний изотермо-изэнтропических при абсолютном нуле по (22-7) $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_{k,0}}\right)_T=0$; поэтому $\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'}$ окажется бесконечно малой—не ниже первого порядка, а

$$\left(\frac{DQ}{\partial x_k}\right)_{T'}=T\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'}=dT\left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{T'},$$

будет бесконечно малой — не ниже второго порядка.

Таким образом, при температурах, бесконечно близких к температуре изотермо-адиабатного состояния, все скрытые теплоты системы могут рассматриваться как бесконечно малые первого порядка.

Этим изотермо-адиабатные состояния отличаются от изотермо-изэнтропических состояний при $T=0°\,\text{K}$, для которых скрытые теплоты — бесконечно малые не ниже второго порядка.

3°. Мы только что видели, что в изотермо-адиабатных состояниях $\left(\frac{DQ}{\partial x_k}\right)_t=0$, так как при $T_a=\text{const}$ и $D_{T_a}Q$ должно быть равным нулю.

Легко показать, что в изотермо-адиабатных состояниях

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x_1}\right)_{oa}=\left(\frac{\partial t}{\partial x_2}\right)_{oa}=\ldots=\left(\frac{\partial t}{\partial x_n}\right)_{oa}=0, \qquad (22\text{-}11)$$

где индексы *oa* означают „в обратимо-адиабатном процессе“. Опускаем простое доказательство положения (22-11) и приведем вывод аналогичных (22-11) соотношений для систем в изотермо-изэнтропическом состоянии при ($T=0$)

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x_1}\right)_{S_O}=\left(\frac{\partial t}{\partial x_2}\right)_{S_O}=\ldots=\left(\frac{\partial t}{\partial x_n}\right)_{S_O}=0 \qquad (22\text{-}12)$$

Действительно, приняв, что $S=f(x_1, x_2, \ldots, x_n, t)$, мы можем также рассматривать t как функцию $x_1, x_2, \ldots, x_n, S$. Поэтому в произвольном изотермо-изэнтропическом процессе ($dS=$

$=0$; $dt=0$; $dx_1, dx_2, \ldots, dx_n$ — произвольные бесконечно малые) имеем $dt=\frac{\partial t}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial t}{\partial x_2}dx_1+\ldots+\frac{\partial t}{\partial x_n}dx_n=0$; ввиду произвольности dx_1, dx_2, ..., dx_n это приводит к (22-12).

В частности, положив $x_1=V$, $x_2=p$, получим из (22-11) и (22-12):

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_{oa}=0;\quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{oa}=0; \tag{22-13}$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_{s}=0;\quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{s}=0. \tag{22-14}$$

Вспомним четыре соотношения (14-57), (14-58), (14-62), (14-63):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t=\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v;\quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t=-\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p;$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v;\quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

Сравнив первую строку с (22-7), а вторую — с (22-14), мы видим, что в изотермо-изэнтропическом состоянии

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v=0;\quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=0; \tag{22-15}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v=0;\quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=0. \tag{22-16}$$

Как известно, $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p=\alpha_p$ — коэффициент объемного расширения при постоянном давлении. Следовательно, в изотермо-изэнтропических состояниях

$$\alpha_p=0. \tag{22-17}$$

22-4. ГИПОТЕЗА НЕРНСТА

1. Выведем несколько соотношений, которые понадобятся при изложении гипотезы Нернста и ее следствий.

По определению свободной энергии F и термодинамического потенциала G имеем:

$$F=U-TS; \tag{22-18}$$

$$G=U-TS+pV=H-TS, \tag{22-19}$$

где U, H, S — внутренняя энергия, энтальпия и энтропия.

Рассмотрим системы, состав которых подвержен изменениям. Для простоты письма предположим, что состав может быть вполне определен одной величиной x, которую назовем хими-

ческой переменной. При переменном составе, определяемом одной величиной x, число параметров системы будет не менее четырех. В (22-18) за параметры примем $m=\text{const}$, V, t, x. Тогда, взяв частные производные по x, получим из (22-18)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{t,v}=\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{t,v}-T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{t,v}. \tag{22-20}$$

Приняв за параметры $m=\text{const}$, p, t, x, получим из (22-19)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{t,p}=\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{t,p}-T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{t,p} \tag{22-21}$$

Произведя в (22-20) частное дифференцирование по t (при $V=\text{const}$ и $x=\text{const}$), находим, временно опуская индексы v, x,

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial F}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial U}{\partial x}-T\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial S}{\partial x}-\frac{\partial S}{\partial x}\cdot$$

Но

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial U}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial U}{\partial t}=\frac{\partial C_v}{\partial x}, \tag{22-22}$$

так как при $V=\text{const}$ $\quad\dfrac{\partial U}{\partial t}=C_v$;

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial S}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\frac{C_v}{T}=\frac{1}{T}\frac{\partial C_v}{\partial x}, \tag{22-23}$$

так как $T\left(\dfrac{\partial S}{\partial t}\right)_v=C_v$ и T не зависит от x.

Внеся полученные выражения в (22-20), имеем:

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial F}{\partial x}=-\frac{\partial S}{\partial x}\cdot \tag{22-24}$$

Аналогичным образом частное дифференцирование (22-21) по t (при $p=\text{const}$, $x=\text{const}$) приводит к равенству

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial G}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial H}{\partial x}-T\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial S}{\partial x}-\frac{\partial S}{\partial x}, \tag{22-25}$$

причем (так как $p=\text{const}$)

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial H}{\partial x}=\frac{\partial C_p}{\partial x}; \tag{22-26}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial S}{\partial x}=\frac{1}{T}\frac{\partial C_p}{\partial x} \tag{22-27}$$

и поэтому

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial G}{\partial x}=-\frac{\partial S}{\partial x}\cdot \tag{22-28}$$

Во всех этих формулах $\frac{\partial U}{\partial x}$, т. е. $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{v,t}$ —скрытая теплота L_v изохорного изменения состава; $\frac{\partial H}{\partial x}$, т. е. $\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{t,p}$ — скрытая теплота L_p изобарного изменения состава.

Действительно,

$$d_v U = D_v Q;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{v,t} = \left(\frac{DQ}{dx}\right)_{v,t} = L_v. \tag{22-29}$$

Таким же образом

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{p,t} = \left(\frac{DQ}{dx}\right)_{p,t} = L_p. \tag{22-30}$$

В последующем для краткости положим:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_v = \Delta_v; \quad \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_p = \Delta_p,$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right) = \Delta_v U; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_v = \Delta_v S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_v = \Delta_v F; \tag{22-31}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_p = \Delta_p H; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_p = \Delta_p S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_p = \Delta_p G. \tag{22-32}$$

2°. Обычно скрытая теплота изменения состава зависит от температуры, при которой это изменение происходит. Поэтому скрытая теплота изохорно-изотермического изменения состава

$$L_v = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{v,t} = \Delta_v U$$

будет функцией температуры:

$$\Delta_v U = f(T).$$

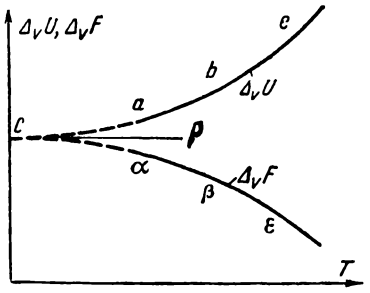
График этой функции в координальной системе $\Delta_v U - T$ называется изохорой изменения состава.

Эксперимент и теория (§ 22-5) показывают, что $\Delta_v F$ также является функцией температуры: $\Delta_v F = \varphi(T)$; график этой функции в координатной системе $\Delta_v F - T$ также называется изохорой изменения состава.

В одних случаях скрытая теплота $\Delta_v U$ увеличивается с температурой, а $\Delta_v F$ — уменьшается при увеличении температуры. Может иметь место и обратное.

Чтобы сопоставить эти кривые, можно диаграммы $\Delta_v U - T$ и $\Delta_v F$ совместить, т е. по оси абсцисс откладывать абсо-

лютную температуру, а по оси ординат откладывать соответствующие значения $\Delta_v U$ и $\Delta_v F$ (фиг. 22-2). На этой фигуре *abe* — график функции $\Delta_v U = f(T)$, а $\alpha\beta\varepsilon$ — график функции $\Delta_v F = \varphi(T)$.



Фиг. 22-2.

До начала нашего столетия очень низкие, близкие к абсолютному нулю температуры были недостижимы; вследствие этого по экспериментальным данным могли быть построены только части *abe* и $\alpha\beta\varepsilon$ изохор, соответствующие достигнутым в то время температурам.

Никаких экспериментальных данных, которые позволили бы сделать какие-нибудь заключения о ходе изохор *abe* и $\alpha\beta\varepsilon$ тех или иных систем в области температур, близких к 0°K, до начала нашего столетия не было.

В системах σ при абсолютном нуле все производные энтропии

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{x,0},\ \left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_t,\ \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_t, \ldots\right]$$

конечны, и если в состояниях 1 и 2 $T = 0$, то разность $(S_2 - S_1)_0$ конечна, а $[T(S_2 - S_1)]_0 = 0$. Отсюда следует, что каков бы ни был изотермический процесс при $T = 0$ и как бы ни отличались состояния 1 и 2,

$$(F_2 - F_1)_0 = (U_2 - U_1)_0 \qquad (22\text{-}33)$$

(индекс 0, как всегда, напоминает „при $T = 0$“). Это означает, что в системах σ при температуре абсолютного нуля изменения свободной энергии и внутренней энергии, вызываемые произвольным изотермическим изменением состояния, равны друг другу.

В частности, так как на основании [22-Д] при $T = 0$

$$T_0\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_t = 0,$$

то согласно (22-18)

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial x_0}\right)_t = \left(\frac{\partial U_0}{\partial x_0}\right)_t$$

или, введя обозначение $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_v = \Delta_v$,

$$\Delta_v F_0 = \Delta_v U_0. \qquad (22\text{-}34)$$

Таким образом, в системах σ кривые *abe* и αβε имеют при $T=0$ общую точку *C*.

Легко показать, что в этой точке *C* кривая *abe* имеет касательную, параллельную оси температур. Действительно, по формуле (22-10)

$$C_{x,0}=0,$$

т. е. каков бы ни был состав системы σ, ее теплоемкость равна нулю при $T=0$, это означает, что при $T=0$ теплоемкость не зависит от состава и поэтому

$$\left(\frac{\partial C_{x,0}}{\partial x_0}\right)_t=0$$

и по (22-22)

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial U_0}{\partial x_0}\right)_t=0$$

или

$$\left(\frac{\partial \Delta_v U}{\partial t}\right)_{v,0}=0. \qquad (22\text{-}35)$$

Это и показывает, что при $T=0$ касательная к кривой *abe* параллельна оси *OT*.

Заметим, что (22-34) и (22-35) вытекают непосредственно из определения системы σ, т. е. из (22-9) и (22-10).

Из этого определения нельзя сделать почти никаких заключений о направлении касательной к кривой αβε при $T=0$. В самом деле, по (22-24)

$$\frac{\partial \Delta_v F}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial F}{\partial x}=-\frac{\partial S}{\partial x},$$

в системах же σ $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_t\neq\infty$, следовательно, при $T=0$

$$\left(\frac{\partial \Delta_v F}{\partial t}\right)_{v,0}\neq\infty;$$

это означает только, что при $T=0$ касательная к кривой αβε в системах σ не может образовать прямой угол с осью *OT*. Направление касательной к кривой αβε при $T=0$ в системах σ впервые предугадал Нернст, предположивший, что при $T=0$ касательные к кривым $\Delta_v F$ и $\Delta_v U$ совпадают. Из этого предположения и (22-34) следует, что при температуре абсолютного нуля кривые *abe* и αβε имеют не только общую точку *C*, но и общую касательную *CP*.

Так как тангенс угла, образованного касательной к кривой *abe* с осью *OT*, равен $\frac{\partial \Delta_v U}{\partial t}$, а тангенс угла, образованного

касательной к $\alpha\beta\varepsilon$ с осью OT, равен $\frac{\partial \Delta_v F}{\partial t}$, то совпадение этих двух касательных при $T=0$ означает, что

$$\left(\frac{\partial \Delta_v F}{\partial t}\right)_{v,0} = \left(\frac{\partial \Delta_v U}{\partial t}\right)_{v,0} \tag{22-36}$$

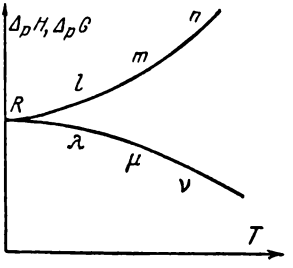
или согласно (22-35)

$$\left(\frac{\partial \Delta_v F}{\partial t}\right)_{v,0} = 0 \tag{22-36'}$$

К этому результату привело Нернста рассмотрение изохор $Cabe$ и $C\alpha\beta\varepsilon$ на диаграммах $\Delta_v U - T$ и $\Delta_v F - T$. Аналогичными этим изохорам являются изобары в координатных системах $\Delta_p H - T$ и $\Delta_p G - T$, причем

$$\Delta_p H = \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{p,t} = L_p$$

— это скрытая теплота изобарного изменения состава. Ход изобар lmn, $\lambda\mu\nu$ (фиг. 22-3) в системах σ напоминает соответственно ход изохор $Cabe$ и $C\alpha\beta\varepsilon$ на фиг. 22-2. Так как $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} \neq \infty$, то согласно (22-21)



Фиг. 22-3.

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} = \left(\frac{\partial H_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} \quad \text{или} \quad \Delta_p G_0 = \Delta_p H_0, \tag{22-37}$$

т. е. изобары lmn и $\lambda\mu\nu$ имеют при $T=0$ общую точку R.

Кроме того, по предположению Нернста в общей точке (при $T=0$) эти кривые должны иметь общую касательную, откуда аналогично (22-36) имеем:

$$\left(\frac{\partial \Delta_p H}{\partial t}\right)_{p,0} = \left(\frac{\partial \Delta_p G}{\partial t}\right)_{p,0} \tag{22-38}$$

(индекс 0 означает „при $T=0$“).

Можно показать, что в системах σ

$$\left(\frac{\partial \Delta_p G}{\partial t}\right)_{p,0} = 0. \tag{22-39}$$

В самом деле, по (22-10) $C_{p,x,0} = 0$ независимо от значения химической переменной. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial C_{p,x,0}}{\partial x_0}\right)_t = 0$$

а это согласно (22-26) приводит к (22-39).

4°. Итак, гипотеза Нернста (нередко называемая теоремой Нернста или третьим началом термодинамики) состоит в утверждении, что в системах σ

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Delta_v F}{\partial t}\right)_{v,0} &= \left(\frac{\partial \Delta_v U}{\partial t}\right)_{v,0};\\ \left(\frac{\partial \Delta_p G}{\partial t}\right)_{p,0} &= \left(\frac{\partial \Delta_p H}{\partial t}\right)_{p,0}.\end{aligned}\right\} \tag{22-40}$$

Это утверждение приводит к ряду существенных следствий.

Прежде всего из соотношений (22-35) и (22-39), из (22-36) и (22-38) вытекает:

$$\left(\frac{\partial \Delta_v F}{\partial t}\right)_{v,0} = 0; \quad \left(\frac{\partial \Delta_p G}{\partial t}\right)_{p,0} = 0$$

и поэтому (22-24) и (22-28) дают:

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{v,t} = \Delta_v S_0 = 0; \tag{22-41}$$

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} = \Delta_p S_0 = 0. \tag{22-42}$$

Эти два равенства показывают, что в системах σ при температуре абсолютного нуля изотермо-изохорное или изотермо-изобарное изменение состава не изменяет энтропии.

Из сопоставления (22-41) и (22-42) можно получить и другие результаты. Действительно, положив в соотношении (5-28)

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\omega} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\lambda}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\omega};$$
$$z = S_0; \quad x = x_0; \quad \omega = p; \quad y = V_0$$

и считая $t = \text{const}$ во всех частных производных, имеем:

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} = \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{v,t} + \left(\frac{\partial S_0}{\partial v_0}\right)_{x_0,t}\left(\frac{\partial V_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} \tag{22-43}$$

В этом равенстве $\left(\frac{\partial V_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} \neq 0$, так как изобарно-изотермическое изменение состава сопровождается обычно изменением объема, а $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} = 0$ и $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{V,t} = 0$ по (22-41) и (22-42), поэтому

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_{t,x_0} = 0. \tag{22-44}$$

Как известно, в состояниях устойчивого равновесия

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0 \text{ всегда.}$$

Это имеет место и при $T = 0$, т. е.

$$\left(\frac{\partial p_0}{\partial V_0}\right)_t < 0.$$

Напишем, что

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_{t,x} = \left(\frac{\partial S_0}{\partial p_0}\right)_{t,x} \left(\frac{\partial p_0}{\partial V_0}\right)_{t,x}$$

Так как левая часть равна нулю, а в правой части

$$\left(\frac{\partial p_0}{\partial V_0}\right)_{t,x} \neq 0,$$

то

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial p_0}\right)_{t,x} = 0. \tag{22-45}$$

(22-44) и (22-45) показывают, что в системах σ при температуре абсолютного нуля изотермическое изменение объема или давления не изменяет энтропии.

Мы можем доказать более общую теорему.

[22-Е]. При температуре абсолютного нуля никакой изотермический процесс не может изменить энтропию системы σ.

Действительно, пусть V, t, x, m — параметры системы (x — химическая переменная, $m = \text{const}$); тогда при $T = 0 = \text{const}$ имеем:

$$dS_0 = \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{t,V} dx_0 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_{t,x} dV_0.$$

Обратившись к (22-41) и (22-44), видим, что $dS_0 = 0$; это и есть теорема [22-Е].

Мы вправе сказать:

[22-Ж]. При температуре абсолютного нуля системы σ оказываются изотермо-изэнтропическими.

Отсюда следует, что в случае систем σ при $T = 0$ справедливы (22-8), (22-10), (22-14), (22-15) — (22-17); так, например, при $T = 0$

$$\alpha_{p,0} = 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{V,0} = 0;$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{S,0} = 0. \quad \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_{S,0} = 0, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_t = 0 \text{ и т. д.}$$

Некоторые из этих результатов, являющихся следствиями гипотезы Нернста, были совершенно неожиданными. Однако последующие исследования, в частности экспериментальные исследования Нернста и его школы, подтвердили их правильность.

5°. Равенство нулю теплоемкостей при $T=0$ и различные положения, связанные с теоремой Нернста, неоднократно сопоставлялись с экспериментом. Ниже рассмотрено два таких сопоставления.

а) Две кристаллические модификации серы — моноклиническая и ромбическая — образуют моновариантную систему, равновесие которой возможно, если p — определенная функция t, $p=f(t)$.

Пусть *м* и *ромб* — индексы моноклинической и ромбической модификации серы. Как известно, удельные термодинамические потенциалы $g_м$ и $g_{ромб}$ — функции t и p; следовательно,

$$\Delta_{p,t}G=\left(\frac{\partial G}{\partial m_{ромб}}\right)_{pt}=g_{ромб}-g_м$$

также функция t и p,

$\Delta_{pt}G=\varphi(p,t)$. Когда p и t отвечают функциональной зависимости $p=f(t)$, система находится в равновесии или имеет место равновесное превращение одной фазы в другую, причем $\Delta_{pt}G=0$.

При произвольных же значениях p и t равновесие невозможно и в изобарно-изотермическом процессе $\Delta_{pt}G<0$.

Пусть при $p=1$ *am* равновесию соответствует температура T_1; тогда

$$\Delta_{p,t}G=\varphi(p=1\ am,\ \ T_1)=0.$$

Следовательно, зная вид функции φ ($p=1$ *am*, T), можно вычислить T_1. Это вычисление основано на том, что моноклиническая и ромбическая модификации серы образуют σ систему и поэтому согласно теореме Нернста — $\Delta_{p,t}G$ может быть выражено через $\Delta_{p,t}H=h_{ромб}-h_м$; в свою очередь

$$\Delta_{p,t}H=\int_0^T\Delta_{p,t}C_p\,dT+\Delta_{p,t}H_0,$$

где

$$\Delta_{p,t}H_0=h_{0\,ромб}-h_{0\,м},\quad \text{а}\quad \Delta_{p,t}C_p=c_{p\,ромб}-c_{pм}$$

Предполагая $c_{p\ ромб}$ и $c_{p\ м}$ непрерывными функциями T (при $p = 1\ am = \text{const}$), можем их разложить в ряд по температурам

$$c_p = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \ldots + \alpha_n T^n = \alpha_0 + \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k T^k,$$

где $\alpha_0 = c_{p0}$, но $c_{p0} = 0$, поэтому

$$c_p = \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k T^k,$$

а

$$\Delta c_p = \Sigma \Delta \alpha_k T^k; \quad \Delta \alpha_k = \alpha_{k\ ромб} - \alpha_{k\ м}.$$

Отсюда находим:

$$\Delta_{p,t} H = \sum \frac{\Delta \alpha_k}{k+1} T^{k+1}$$

и по (22-57)

$$\Delta_{p,t} G = \Delta_{p,t} H_0 - T \sum_{k=1}^{k=n} \int_0^T \frac{\Delta \alpha_k T^{k-1} dT}{(k+1)}.$$

Для обеих разновидностей серы коэффициенты $\alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_n$ настолько малы, что в небольшом интервале температур можно в вышеприведенных выражениях ограничиться первым членом разложения; тогда

$$\Delta c_{p,t} = \Delta \alpha_1 T; \quad \Delta_{p,t} H = \frac{\Delta \alpha_1 T^2}{2} + \Delta_{p,t} H_0;$$

$$\Delta_{p,t} G = \varphi(p = 1\ am, T) = \Delta_{p,t} H_0 - \frac{\Delta \alpha_1 T^2}{2}.$$

По данным эксперимента:

T, ° К	$c_{p\ м}$	$c_{p\ ромб}$	$\frac{(c_{p\ ромб} - c_{p\ м})10^5}{T} = 10^5 \Delta \alpha_1$
290	0,1720	0,1774	1,86
299	0,1727	0,1809	2,74
329	0,1764	0,1844	2,43
			Среднее . . . $2,34 = 10^5 \Delta \alpha_{1\ средн}$

T, °К	$\Delta_{p,t} H$	$\Delta_{p,t} H_0 = \Delta_{p,t} H - \frac{\Delta \alpha_1 T^2}{2}$
273	2,40	1,53
368	3,19	1,61
		Среднее . . . 1,57

По этим значениям $\Delta\alpha_1$ и $\Delta_{p,t}H_0$ находим:

$$\varphi\,(p=1\ am,\ T)=\Delta_{p,t}G=1{,}57-1{,}17\cdot10^{-5}T^2$$

и, положив $\varphi\ (p=1\ am,\ T_1)=0$, получаем $T_1=366{,}3^\circ$ K; экспериментально же найденное значение $T_1=366{,}5^\circ$ K; это согласие является очень хорошим [1].

б) Другое сопоставление с экспериментальными данными основано на том, что при изобарно-изотермическом переходе одной твердой фазы в другую приращение $\Delta_{p,t}S$ энтропии может быть вычислено двояким образом:

из значений c_p обеих фаз

из выражения $\Delta_{p,t}S=\frac{\Delta_{p,t}H-\Delta_{p,t}G}{T}$ (как известно $\Delta_{p,t}G=\Delta_{p,t}H-T\Delta_{p,t}S$).

Указанным выше разложением $c_p=\sum_{k=1}^{k=n}a_kT^k$ можно пользоваться и в случае белого и серого олова (индексы *б*, *с*). Тогда, так как

$$c_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p,\quad d_pS=\frac{c_p\,d_pT}{T},$$

находим:

$$S=\beta_0+\sum_{k=1}^{k=n}\frac{a_kT^k}{k},$$

где константа интегрирования $\beta_0=S_0$.

Таким образом

$$\Delta_{p,t}S=S_б-S_c=(S_{0б}-S_{0c})+\sum_{k=1}^{k=n}\frac{\Delta a_kT^k}{k};$$

$$\Delta\beta_k=\beta_{kб}-\beta_{kc}.$$

Согласно теореме Нернста $S_{0б}=S_{0c}$, и поэтому

$$\Delta_{p,t}S=\sum_{n=1}^{n=k}\frac{\Delta a_kT^k}{k}.$$

По экспериментально определенным значениям $c_{pб}$ и c_{pc} были вычислены коэффициенты $\Delta\beta_k$ и, таким образом, найдено, что при $T=298^\circ$ K $\Delta_{p,t}S=S_б-S_c=1{,}94$ *кал/град*. При той же

[1] Данные заимствованы из книги G. Allard, Eléments de Thermodynamique chimique, Paris, Albin Michel, 1951, стр. 287—289.

температуре определялись $\Delta_{p,t}H$ и $\Delta_{p,t}G$. $\Delta_{p,t}H$ было измерено калориметрически (например, можно определить теплоты растворения белого и серого олова в какой-нибудь кислоте, воспользоваться правилами Гесса), а $\Delta_{p,t}G$ легко определяется по э. д. с. элемента, в котором электродами служат белое и серое олово.

По значениям $\Delta_{p,t}H$ и $\Delta_{p,t}G$ из выражения

$$\Delta_{p,t}S = \frac{\Delta_{p,t}H - \Delta_{p,t}G}{T}$$

находим

$$\Delta_{p,t}S = 1{,}87 \text{ кал/град}.$$

Разница в двух значениях $\Delta_{p,t}S$ (1,94 и 1,87) невелика, и это согласие считается неплохим [1].

Аналогичным образом для экспериментального подтверждения различных положений, связанных с теоремой Нернста, можно использовать и другие реакции в системах, образованных твердыми телами; например, $Pb + J_2 = PbJ_2$,

$$Hg + AgCl = HgCl + Ag \quad \text{и т. д.}$$

22-5. СЛЕДСТВИЯ ГИПОТЕЗЫ НЕРНСТА

1°. Гипотеза Нернста позволяет легко решить выдвинутую им задачу (§ 22-1); используя „калорические величины", определить приращения свободной энергии F и термодинамического потенциала G, вызываемые изотермическим процессом.

Нернста интересовали приращения $\Delta_v F$ и $\Delta_p G$, вызываемые изменением состава. При этом удобнее вместо этих приращений рассматривать равные им частные производные

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial x_0}\right)_{v,t} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G_0}{\partial x_0}\right)_{p,t},$$

где x — химическая переменная.

В этом случае в качестве калорических данных должны рассматриваться

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{v,t} = \Delta_v U = L_v; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{p,t} = \Delta_p H = L_p; \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial x}\right)_{t,v} = \Delta_v c_v;$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{t,p} = \Delta_p c_p.$$

[1] Данные заимствованы из книги A. R. Ubbelohde, An Introduction to modern thermodynamical principles, Oxford University Press, 1952.

Прежде чем перейти к изложению вопроса, выведем одно важное соотношение, уже встречавшееся ранее (§ 13-8). Пусть $m = \text{const}$, S, V, x — параметры; тогда

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S}\,dS + \frac{\partial U}{\partial V}\,dV + \frac{\partial U}{\partial x}\,dx.$$

При $V = \text{const}$, $x = \text{const}$ имеем:

$$d_{v,x}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,x} d_{v,x}S,$$

и так как $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,x} = T$, то получаем:

$$d_{v,x}S = \frac{d_{v,x}U}{T} \tag{22-46}$$

Интегрирование при $V = \text{const}$, $x = \text{const}$ дает

$$S = \int \frac{d_{v,x}U}{T} + B. \tag{22-47}$$

Интеграционная константа, как известно, является функцией тех величин, которые считались постоянными при интегрировании, поэтому

$$B = \varphi(V, x);$$

вид функции $\varphi(V, x)$ неизвестен.

Преобразуем (22-47), пользуясь тем, что

$$\frac{dU}{T} = d\left(\frac{U}{T}\right) + \frac{U}{T^2}\,dt$$

Следовательно,

$$S = \frac{U}{T} + \int \frac{U}{T^2}\,dt + B \tag{22-48}$$

или

$$-\left(\frac{U - TS}{T}\right) = \int \frac{U}{T^2}\,dt + B.$$

Но, по определению,

$$F = U - TS,$$

поэтому

$$F = -T\int \frac{U}{T^2}\,dt - BT \tag{22-49}$$

Это — формула Гиббса-Гельмгольца, имеющая весьма важные применения.

Заметим, что интеграл $\int \frac{U}{T^2}\,dt$ не содержит постоянных, не зависящих от T членов; поэтому в выражении $T\int \frac{U}{T^2}\,dt$ не

может содержаться член, пропорциональный T, и в выражении свободной энергии член BT является единственным, в котором T входит в первой степени, причем $B=\varphi(V, x)$ — интеграционная константа в выражении энтропии (22-48).

2°. Взяв частные производные по x, находим из (22-49)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{v,t}=-T\int\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{v,t}}{T^2}dt-T\frac{\partial B}{\partial x}$$

или, пользуясь обозначениями

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{v,t}=\Delta_v F;\quad \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{v,t}=\Delta_v U,\quad \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_v=\left[\frac{\partial\varphi(V, x)}{\partial x}\right]_v=\Delta_v B,$$

можем переписать предыдущее равенство так:

$$\Delta_v F=-T\int\frac{\Delta_v U}{T^2}dt-T\Delta_v B. \qquad (22\text{-}50)$$

Аналогично этому из (22-47) получаем:

$$\Delta_v S=\int\frac{d(\Delta_v U)}{T}+\Delta_v B, \qquad (22\text{-}51)$$

где $\Delta_v B=\left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_v$ — интеграционная константа в выражении для $\Delta_v S$.

3°. $\Delta_v U=L_v$ — скрытая теплота изохорно-изотермического изменения состава. Скрытые теплоты, как величины, доступные калориметрическому определению, входят в число калорических данных. Поэтому задача Нернста была бы разрешена, если бы соотношение (22-50) не содержало последнего члена.

Однако легко показать, что в системах ∘ $\Delta_v B=0$, т. е. для этих систем

$$\Delta_v F=-T\int\frac{\Delta_v U}{T^2}dt \qquad (22\text{-}52)$$

и, следовательно, $\Delta_v F$ выражается через одни только калорические данные.

В этом можно убедиться следующим образом.

В системах ∘ S_0 — конечная величина; производные энтропии при $T=0$ тоже конечны. Поэтому в области низких температур энтропию можно представить в виде степенного температурного ряда

$$S=a_0+a_1T'+a_2T^2+\ldots+a_nT^n=a_0+\sum_1^n a_kT^k,$$

причем коэффициенты $a_0, a_1, \ldots, a_k, \ldots, a_n$ должны быть функциями V и x. При $T=0$ имеем:

$$S_0 = a_0,$$

т. е. a_0 — значение энтропии системы при $T=0$.

Итак,

$$S = S_0 + \sum_1^n a_k T^k. \tag{22-53}$$

Сравним (22-53) с (22-47):

$$S = \int \frac{d_{v,x} U}{T} + B.$$

Левые части (22-53) и (22-47) равны, поэтому

$$S_0 + \sum_1^n a_k T^k = \int \frac{d_{v,x} U}{T} + B.$$

Но интеграл $\int \frac{d_{v,x} U}{T}$ не может содержать свободные, не зависящие от T, члены. Таким образом, члены S_0 — в левой части и B — в правой части должны быть равны друг другу

$$B = S_0. \tag{22-54}$$

Отсюда находим, пользуясь тем, что B не зависит от t

$$\left(\frac{\partial B}{\partial x_0}\right)_v = \left(\frac{\partial B}{\partial x_0}\right)_{v,t} = \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{v,t} \quad \text{или} \quad \Delta_v B = \Delta_v S_0. \tag{22-55}$$

По (22-41)

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{v,t} = 0;$$

значит

$$\Delta_v B = 0. \tag{22-56}$$

Следовательно, действительно, в случае систем σ равенство (22-52) имеет место.

4°. Зависимости, аналогичные (22-46)—(22-56) получаются, если вместо F рассматривать G:

$$d_{p,x} S = \frac{d_{p,x} H}{T} \quad \text{и} \quad S = \int \frac{d_{p,x} H}{T} + D,$$

где D — функция p и x:

$$D = \psi(p, x).$$

Отсюда, так как

$$\frac{dH}{T} = d\left(\frac{H}{T}\right) + \frac{H}{T^2}dt \quad \text{и} \quad G = H - TS,$$

находим

$$G = -T\int \frac{H}{T^2}\,dt - DT;$$

эта зависимость вполне аналогична (22-49) и также часто применяется.

Взяв частные производные $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,t}$, $\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{p,t}$, $\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{p,t}$ и введя обозначения $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,t} = \Delta_p G$ и т. д., получим:

$$\Delta_p G = -T\int \frac{\Delta_p H}{T^2}\,dt - T\Delta_p D,$$

где $\Delta_p H = L_p$ — скрытая теплота изобарно-изотермического изменения состава.

Можно показать, что в системах с $\Delta_p D = 0$ и

$$\Delta_p G = -T\int \frac{\Delta_p H}{T^2}\,dt = -T\int \frac{L_p}{T^2}\,dt, \qquad (22\text{-}57)$$

т. е. в таких системах приращение термодинамического потенциала, вызванное изобарно-изотермическим изменением состава, определяется, если скрытая теплота этого изменения дана в функции температуры.

Чтобы показать, что в системах с $\Delta_p D = 0$, можно воспользоваться тем, что в этих системах энтропия при $T = 0$ конечна и поэтому в области низких температур имеем:

$$S = \alpha_0 + \alpha_1 T^1 + \alpha_2 T^2 + \ldots + \alpha_n T^n = \alpha_0 + \sum_1^n \alpha_k T^k, \qquad (22\text{-}58)$$

где $\alpha_0, \alpha_1, \ldots, \alpha_n$ — функции p и x, а $\alpha_0 = S_0$.

Из сопоставления этого выражения с равенством

$$S = \int \frac{d_{p,x} H}{T} + D$$

следует:

$$D = \alpha_0 = S_0.$$

Но в системах σ согласно [22-Е]

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,\,t}=0,\ \text{поэтому и}\ \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_p=\Delta_p D=0.$$

Таким образом, в системах σ формула Гиббса-Гельмгольтца упрощается и принимает вид (22-57).

22-6. ХИМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА И ЗАВИСИМОСТЬ НЕРНСТА

1°. Как указано в § 22-2,4°, газы и их смеси не являются системами σ и гипотеза (22-40) к ним неприменима. Тем не менее Нернст, основываясь на этой гипотезе, вывел весьма интересную зависимость, касающуюся газовых смесей, в которых возможны химические реакции.

Эта зависимость связана с двумя понятиями:

а) химическая константа j насыщенного пара, рассматриваемого как идеальный газ;

б) константа J в уравнении изобары Вант Гоффа.

2°. Рассмотрим эти понятия.

Давление насыщенного пара — функция температуры: $\Pi=\omega(t)$ или по логарифмировании $\ln\Pi=\ln\omega(t)$. В $\ln\omega(t)$ может содержаться постоянный (т. е. не зависящий от температуры) член, который и называется химической константой.

В области малых давлений и температур функция $\ln\omega(t)$ может быть определена из уравнения Клапейрона, если насыщенный пар считать за идеальный газ. Действительно, как известно, при уменьшении T до 0°К молярный (или удельный) объем насыщенного пара беспредельно возрастает, давление Π стремится к нулю; но Π уменьшается гораздо быстрее, чем T, и $\frac{\pi}{T}\to 0$ при $T\to 0$.

Итак, при $T=0$ $v_0''=\infty$, $\left(\frac{\Pi}{T}\right)_0=0$ (индекс 0 означает „при $T=0$“).

При весьма большом объеме и малом значении отношения $\frac{\Pi}{T}$ газообразное вещество очень близко к состоянию идеального газа, поэтому мы имеем право при низких температурах рассматривать насыщенный пар как идеальный газ.

Пренебрегая в формуле Клапейрона

$$L=T(v''-v')\frac{d\Pi}{dt}$$

объемом v' в сравнении с v'' и имея в виду, что в идеальном газе

$$v''=\frac{RT}{\Pi}.$$

получим:

$$L = Tv'' \frac{d\Pi}{dt} = \frac{RT^2}{\Pi} \frac{d\Pi}{dt} = RT^2 \frac{d \ln \Pi}{dt},$$

откуда

$$d \ln \Pi = \frac{L}{RT^2} dt$$

и

$$\ln \Pi = \int \frac{L}{RT^2} dt + j, \tag{22-59}$$

где j — интеграционная константа, называемая химической константой;

J — тоже обычно вводится как интеграционная константа.

Действительно, кроме уравнения изохоры Вант Гоффа (19-60), имеется аналогичное ему уравнение изобары

$$\ln K_p = \int \frac{L_p}{RT^2} dt + J, \tag{22-60}$$

где J — постоянная интегрирования.

3°. Пусть A_1, A_2, ..., A_k — идеальные газы, между которыми возможна реакция по уравнению

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = 0.$$

Обозначив через p_r парциальное давление газа A_r, имеем:

$$\ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 + \ldots + \alpha_k \ln p_k = \Sigma \alpha_r \ln p_r. \tag{22-61}$$

Зависимость между J и j_r, установленная Нернстом, такова:

$$J = \alpha_1 j_1 + \alpha_2 j_2 + \ldots + \alpha_k j_k = \Sigma \alpha_r j_r. \tag{22-62}$$

Значение соотношения (22-62) состоит в том, что оно позволяет определить J в каждом случае, исходя из уравнения реакции (дающего числа α_r) и констант j_r газов, принимающих в ней участие. Число химических элементов невелико и всегда будет составлять весьма малую часть числа возможных реакций между ними. Поэтому целесообразнее, установив точные значения констант j_r, определять J, пользуясь зависимостью (22-62), а не производить каждый раз эксперименты для определения численного значения J.

4°. Чтобы вывести зависимость (22-62), нам следует сравнить при одной и той же температуре свойства идеального газа A_r, когда A_r образует газовую фазу или входит в состав газовой фазы некоторых различных систем.

Такими системами являются:

а) система, образованная одним только идеальным газом A_r;

б) смесь идеальных газов, одним из которых оказывается A_r;

в) однокомпонентная система жидкость—пар, образованная компонентом A_r (например, жидкость CO_2 — пар CO_2), причем насыщенный пар A_r рассматривается как идеальный газ.

Чтобы упростить сравнение, заменим удельные величины молярными (молярный объем, молярная энтропия, молярная внутренняя энергия и т. д.).

Молярная внутренняя энергия u_r идеального газа зависит только от температуры; поэтому при равенстве температур в системах пп. „а", „б", „в" молярная внутренняя энергия идеального газа одна и та же.

Парциальное давление, молярные энтропия и термодинамический потенциал соответственно равны давлению p_r, молярной энтропии

$$s_r = R\ln\left(\frac{V}{n_r}\right) + \varphi_r(t) = R\ln\left(\frac{RT}{p_r}\right) + \varphi_r(t)$$

и молярному термодинамическому потенциалу

$$g_r = u_r - Ts_r + RT$$

газа A_r в предположении, что последний один занимает объем смеси. Таким образом, в случаях пп. „а" и „б" молярный термодинамический потенциал газа

$$g_r = u_r - RT\ln RT - T\varphi_r(t) + RT + RT\ln p_r.$$

Обозначим через ψ_r выражение $u_r - RT\ln RT - T\varphi_r(t) + RT$, все члены которого зависят только от температуры, тогда

$$g_r = \psi_r + RT\ln p_r, \tag{22-63}$$

причем $\psi_r = \psi_r(t)$ зависит только от температуры и поэтому одинаков для A_r в системах пп. „а", „б", „в".

Из свойств изотермы § 2-5 следует, что давление Π_r насыщенного пара A_r в системе п. „в" больше давления p_r в системах пп. „а" и „б". Рассматривая насыщенный пар A_r как идеальный газ и обозначив через g_r' его молярный термодинамический потенциал, имеем аналогично (22-63)

$$g_r' = RT\ln\Pi_r + \psi_r$$

и

$$g_r' - g_r = RT(\ln\Pi_r - \ln p_r), \tag{22-64}$$

причем $g_r' > g_r$, так как $\Pi_r > p_r$.

Предполагая, что в смеси идеальных газов A_1, A_2, ..., A_k возможна реакция по уравнению

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = \Sigma \alpha_r A_r = 0, \qquad (22\text{-}65)$$

умножим (22-64) на α_r и образуем сумму

$$\Sigma \alpha_r (g'_r - g_r) = RT \Sigma \alpha_r (\ln \Pi_r - \ln p_r). \qquad (22\text{-}66)$$

Так как газовая смесь предполагается в равновесии, то по (19-36) и (22·61)

$$\Sigma \alpha_r g_r = 0, \ \Sigma \alpha_r \ln p_r = \ln K_p$$

и (22-66) примет вид:

$$\Sigma \alpha_r g'_r = RT \Sigma \alpha_r \ln \Pi_r - RT \ln K_p. \qquad (22\text{-}67)$$

5°. Легко показать, что в правой части (22-67) есть член, содержащий температуру в первой степени. Действительно, по (22-59) и (22-60)

$$\underline{\ln \Pi}_r = \ln \omega_r(t) + j_r; \ \ln K_p = \int \frac{L_p}{RT^2} dt + J;$$

следовательно, в правой части (22-67) имеется член

$$(\Sigma \alpha_r j_r - J) RT.$$

В левой части (22-66) тоже окажется член, пропорциональный T, если разложить g'_r по степеням T Такое разложение допустимо по тем же мотивам, что и разложение (22-53) энтропии. Итак,

$$g'_r = b_{0r} + b_{1r} T^1 + b_{2r} T^2 + \ldots + b_{nr} T^n, \qquad (22\text{-}68)$$

и так как в системе жидкость — пар g'_r зависит только от температуры, то коэффициенты b_{0r}, b_{1r}, ..., b_{nr} этого разложения — постоянные величины.

Очевидно в сумме $\Sigma \alpha_r g'_r$ слагаемое $(\Sigma \alpha_r b_{1r}) T$ и будет пропорциональным T.

Выражение (22-67) справедливо при всех температурах, а для этого необходимо, чтобы

$$(\Sigma \alpha_r b_{1r}) T = (\Sigma \alpha_r j_r - J) R' T$$

или

$$\Sigma \alpha_r b_{1r} = (\Sigma \alpha_r j_r - J) R. \qquad (22\text{-}69)$$

Это равенство превратится в зависимость (22-62), если $\Sigma \alpha_r b_{1r} = 0$. Докажем это.

Для любой фазы имеет место соотношение (14-61)

$$dg_r' = -s_r dt + v_r d\Pi_r.$$

Но в случае насыщенного пара и насыщенной жидкости Π зависит от t, поэтому

$$d\Pi_r = \frac{d\Pi_r}{dt}\, dt$$

и, следовательно,

$$dg_r' = \left(-s_r + v_r \frac{d\Pi_r}{dt}\right) dt$$

или

$$v_r \frac{d\Pi_r}{dt} - s_r = \frac{dg_r'}{dt}, \qquad (22\text{-}70)$$

причем, так как молярный термодинамический потенциал в обеих фазах одинаков, то это равенство относится и к насыщенной жидкости и к насыщенному пару.

Предположим, что (22-70) написано для насыщенной жидкости; тогда v_r и s_r — молярный объем и молярная энтропия насыщенной жидкости. В системе жидкость—пар при $T = 0$

$$\left(\frac{d\Pi_r}{dt}\right)_0 = 0;\ v_{r0} \neq \infty;\ \text{по (22-68)}\ \frac{dg_r'}{dt} = b_{1r};$$

следовательно,

$$\frac{dg_r'}{dt} = -s_{r0} = b_{1r}$$

и

$$\Sigma \alpha_r b_{1r} = -\Sigma \alpha_r s_{r0}. \qquad (22\text{-}71)$$

Обратим внимание на то, что всякая однофазная однокомпонентная конденсированная система является системой σ и при $T=0$ изменение состояния такой системы согласно [22-E] не изменяет ее энтропии. Отсюда ясно, что если при постоянной температуре $T = 0$ увеличить давление от Π_r до какого угодно большего значения p и тем перевести насыщенную жидкость в ненасыщенное состояние, то ее энтропия в новом состоянии будет равна $s_{r,0}$.

Пользуясь этим, можно показать, что $\Sigma \alpha_r s_{r,0} = 0$.

В самом деле, пусть давление p больше каждого из Π_r (т. е. p больше, чем $\Pi_1, \Pi_2, \ldots, \Pi_k$). Предположим, что каждое из веществ $A_1, A_2, \ldots, A_k$ при $T = 0$ находится в конденсированном состоянии под давлением p и поэтому является системой σ. Тогда совокупность этих тел образует систему

химически чистых конденсированных фаз, также являющуюся системой σ. Пусть вначале число граммолей конденсированной фазы, состоящей из A_r, равно n_r, тогда при $T=0$ ее энтропия будет $n_r s_{r,0}$, а энтропия всей системы $S_0 = \Sigma n_r s_{r,0}$.

Предположим, что реакция (22-65) происходит при $T=0$ и $p=\text{const}$ в этой системе. Тогда после реакции числа граммолей станут $n_1' = n_1 + \alpha_1$, $n_2' = n_2 + \alpha_2, \ldots, n_r' = n_r + \alpha_r$, $n_k' = n_k + \alpha_k$ и энтропия системы станет равной $S_0' = \Sigma n_r' s_{r,0}$. Разность

$$S_0' - S_0 = \Sigma \alpha_r s_{r,0}.$$

Но по [22-Е] при $T=0$ никакой изотермический процесс не может изменять энтропию системы σ, т. е. $S_0' = S_0$, а $\Sigma \alpha_r s_{r,0} = 0$. Значит по (22-71) $\Sigma \alpha_r b_{1r} = 0$ и на основании (22-69)

$$J = \Sigma \alpha_r j_r.$$

Это и есть зависимость Нернста.

22-7. ПРИНЦИП АДИАБАТНОЙ НЕДОСТИЖИМОСТИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ. ИДЕЯ М. ПЛАНКА

1°. Как уже было сказано, область применений тепловой теоремы оказалась весьма широкой, а результаты — важными. Поэтому Нернсту представлялось целесообразным подвести под эту теорему надежный теоретический фундамент и он выдвинул „принцип адиабатной недостижимости 0° К".

Вскоре же было установлено, что из одного только этого принципа нельзя вывести тепловую теорему.

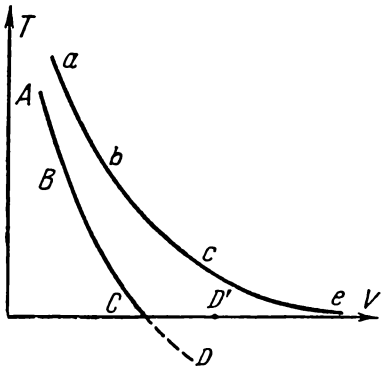
Понятие о принципе адиабатной недостижимости $O_{абс}$ можно получить следующим образом.

Обычно $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s < 0$, т. е. при обратимо-адиабатном увеличении объема температура уменьшается и может стать весьма малой. Поэтому в координатной системе $T-V$ обратимая адиабата должна иметь или вид кривой ABC, подходящей к оси OV под тупым углом, или вид кривой $abce$, асимптотически приближающейся к оси OV (фиг. 22-4). Кривая ABC представляется нам неосуществимой по следующим соображениям.

Очевидно, увеличение объема, приведшее к температуре $T=0$ в точке C, может быть продолжено и после точки C. При этом возможны два случая, принципиально отличающихся друг от друга:

а) увеличению объема соответствует новый участок CD обратимой адиабаты, плавно продолжающей кривую ABC; следовательно, это увеличение приводит к отрицательным абсолютным температурам, что противоречит второму началу;

б) увеличению объема соответствует новый участок CD', сливающийся с осью $0V$; но это означало бы, что в точке C (при $T=0$) ход обратимой адиабаты претерпевает резкое изменение, между тем мы привыкли думать, что при приближении к $T=0$ свойства систем должны изменяться постепенно, а не скачком при $T=0$.



Фиг. 22-4.

Таким образом, считая изменения свойств при переходе к $T=0$ вполне постепенными, мы должны отвергнуть возможность п. „б"; возможность п. „а" исключается вторым началом.

Следовательно, при $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s < 0$ обратимая адиабата ABC неосуществима, а возможна только обратимая адиабата $abce$, асимптотически приближающаяся к оси OV Это означает, что температура $T=0$ не может быть достигнута в результате конечного обратимо-адиабатного изменения объема.

К этому следует прибавить, что если $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s < 0$, то необратимо-адиабатное увеличение объема вызывает более медленное падение температуры, чем обратимо-адиабатное. Вследствие этого результат, только что высказанный для случая обратимой адиабаты, можно обобщить на случай любой адиабаты, т. е.:

[22-З]. Температура $T=0$ не может быть достигнута посредством конечного адиабатного увеличения объема (так как $V\to\infty$, $\left(\frac{\partial t}{dv}\right)_s \to 0$ при $T\to 0$).

Заменив объем каким-нибудь другим признаком, можно аналогичными рассуждениями распространить [22-З] и на другие признаки. Это приводит к утверждению, носящему название принципа адиабатной недостижимости 0° К:

[22-И]. Температура $T=0$ не может быть достигнута в результате конечного процесса.

2°. Два обстоятельства несколько обесценивают этот принцип. Первое — это то, что рассуждения, связанные с изменениями объема, применимы не ко всякому признаку и, следова-

тельно, положение [22-И] не может считаться полностью обоснованным.

Другое обстоятельство состоит в том, что на основании одного только принципа [22-И] нельзя вывести тепловую теорему.

Чтобы это показать, попробуем вывести из [22-З] какое-нибудь из следствий тепловой теоремы, например,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{t,0} = 0.$$

Воспользуемся соотношением

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_t \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v = -1.$$

Отсюда, так как $T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v = c_v$, имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = -\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_s \frac{c_v}{T}$$

При $T = 0$:

согласно [22-З]

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_{s,0} = 0; \tag{22-72}$$

согласно тепловой теореме

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{t,0} = 0. \tag{22-73}$$

Однако (22-73) следует из (22-72) только в случае, если

$$\left(\frac{c_v}{T}\right)_0 \neq \infty, \tag{22-74}$$

т. е. если при $T = 0$ отношение $\frac{c_v}{T}$ не бесконечно велико.

Хотя равенство нулю теплоемкости c_v при абсолютном нуле может быть выведено вовсе без тепловой теоремы, см. (22-10), но справедливость условия (22-74) в феноменологической термодинамике не может быть доказана.

Итак, на этом примере можно убедиться, что (22-73) не является следствием только (22-72), т. е. тепловая теорема не может быть выведена из одного принципа адиабатной недостижимости 0° К.

3°. Согласно тепловой теореме при температуре абсолютного нуля изотермический переход из одного состояния в другое не может изменить энтропию системы, т. е.

$$S_{2,0} - S_{1,0} = \Delta S_0 = 0 \tag{22-75}$$

каково бы ни было численное значение $S_{1,0}$, $S_{2,0}$.

М. Планк предположил, что в системах σ (см. § 22-2,3°) энтропия равна нулю при $T = 0$, т. е.

$$S_0 = 0. \qquad (22\text{-}76)$$

Очевидно из (22-76) следует (22-75). Кроме того, исходя из (22-76), М. Планк впервые показал, что при температуре абсолютного нуля теплоемкости систем σ должны быть равны нулю.

Однако, как уже несколько раз отмечалось, равенство теплоемкостей нулю может быть получено и без ограничения (22-76), наложенного на энтропию системы.

Условие (22-76) представляет большой интерес для статистической термодинамики, а в феноменологической термодинамике не приводит к каким-либо новым результатам.

Поэтому мы больше не будем останавливаться на формулировке (22-76) тепловой теоремы, предложенной М. Планком.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютная температура 31, 101, 104, 401
Абсолютно устойчивое равновесие 520
Абсолютный нуль температуры 401
Агрегатное состояние вещества 567
Адиабатная компрессия 517
Адиабатное дросселирование 514
— расширение 113
— — идеальных газов в пустоту 196
— сжатие 112, 512, 516
— течение 285, 337
Адиабатно-изохорно-изотермические процессы 118
— изохорные процессы 118
— политропические циклы 461
Адиабатные материалы 285
— оболочки 102, 104, 386, 388
— процессы 102, 112, 117, 118, 132, 139, 524
— — изодинамические 281
— — необратимые 524
— — обратимые 140
Адиабаты на диаграмме T—S 448
— необратимые 382
— обратимые 141, 145, 218, 258, 261, 375, 379, 382, 448, 656
Активные газы 549
— силы 85
Аллотропическое состояние вещества 567
Аппараты П. Л. Капицы 518
Атомный вес 31

Безразличное равновесие 70, 520, 521
Бивариантные системы 586, 617
Бинарные (двойные) системы 616, 634
Большая калория 107
Броуновское движение 394
Быстротечные процессы 132, 513

Вариантность 582
— отрицательная 584, 587
— положительная 584
Вариации признаков системы 525
— состояния системы 525
Весовая доля компонента 75, 624
Вечный двигатель второго рода 372, 447
— — первого рода 167, 169
Взрывы 112
Влагосодержание 77
Внешняя работа 169, 170, 177, 326
— теплота парообразования удельная 250
— энергия кинетическая 331
Внутренние силы 87

Внутренняя теплота парообразования удельная 250
— энергия 169, 172, 177, 332, 421
— — идеального газа 300, 682
— — молярная 590
— — плотность 591
— — системы жидкость—пар 247
— — удельная 180
Воздушные холодильные машины 514
Второе начало термодинамики 106, 137, 359, 369, 372, 392, 424, 594

Газовая постоянная 32
— фаза 616
Газовые смеси 35, 195, 523, 608, 614, 680
— термометры 101, 104
Газы 17, 661
— активные 549
— идеальные см. Идеальные газы
— нейтральные 549
— равновесие 521
— сжиженные 501, 511, 516
— термометрические 105
Гетерогенные системы 569
— — классификация 584
— — равновесие 543, 579
Гипотеза Нернста 664
Граммолекула 31, 35

Давление критическое 59, 63
— парциальное 36
Двигатели 169
— внутреннего сгорания 169
— тепловые 169, 445, 455, 501
Двойные смеси 616
Двухкомпонентные системы 616, 630
— — идеальные 652
— — изотермы 621
— — линия насыщения 618
Двухпроцессные циклы 154, 167
Двухфазные системы 601, 616, 630
— — идеальные 652
Диафрагмы идеальные 528
— полупроницаемые 132
Дивариантные системы 586
Дистилляция 645, 647
— дробная 648
— изобарная 647
— изотермическая 647
— последовательная 649
— с отводом пара 650
Дробная дистилляция 648
Дросселирование 280, 515, 516, 518
— адиабатное 514
— температурный эффект 290, 306
— теория 285

Живая сила 209
Жидкие фазы 569
Жидкость насыщенная 53
— перегретая 68
— сжимаемость 73

Зависимость Нернста 680
Законы Авогадро 34
— Бойля-Мариотта 32, 50, 288
— взаимности 438
— Вревского 645
— Гей-Люссака 33
— Генри 605
— Гесса 181, 210, 508
— Дальтона 36
— идеальных газов 32
— Ломоносова 209
— Менделеева 51
— Паскаля 53
— Рауля 604
— смещения равновесия 588, 611
— сохранения вещества 209
— — силы движения 209
— — энергии 172, 209
Замыкающие процессы 119
Затвор ртутный 117

«Идеальная» двухфазная двухкомпонентная система 652
— диафрагма 528
Идеально-газовый термометр 105
Идеальные газы, адиабатное расширение в пустоту 196
— — адиабатно-изохорное смешение 195
— — законы 32
— — константа равновесия смеси 589
— — коэффициент объемного расширения 24
— — — сжимаемости 24
— — молярная внутренняя энергия 300, 304
— — молярное теплосодержание 305
— — полная внутренняя энергия 300
— — работа давления 94
— — — — в обратимо-адиабатическом процессе 313
— — свободная энергия смеси 546
— — свойства 299
— — смеси 35, 195, 560
— — термодинамический потенциал молярный 556
— — — — смеси 546
— — уравнение обратимой адиабаты 308
— — — состояния 31
— — энтальпия смеси 546

Идеальные газы, энтропия 442
— — — смеси 543
Изобарная дистилляция 647
— реакция 608
— ректификация 647
Изобарное изменение состава 669
— парообразование 514
— растворение 614
— расширение 167, 514, 517
— сжатие 167, 514, 516
Изобарно-изотермические процессы 117, 537
Изобарно-изотермическое изменение состава 679
— - — парообразование 514
— - — сжатие 376, 380
Изобарные процессы 116
— циклы 153, 157
Изобары 38
— Вант-Гоффа 680
— на диаграмме $T — S$ 474
— обратимые 219
Изодинамические процессы 192, 280
— — температурный эффект 291
Изодинамическое смешение 195
Изотермическая дистилляция 647
— ректификация 647
— устойчивость равновесия 69
Изотермические процессы 110, 117, 144, 182
— циклы 153, 155
Изотермическое парообразование 363, 639
— сгущение пара 363
— сжатие 376, 513
Изотермо-адиабатные состояния 656
— -изэнтропические состояния 656
Изотермы 39, 144
— двухкомпонентной системы 618, 621, 630
— критические 63, 619
— на диаграмме $T — S$ 448
— обратимые 219, 375, 379
— реальных газов 39
— чистого вещества 61, 67
Изохорно-адиабатная реакция 183
— -адиабатное смешение 194
— — — идеальных газов 195
— -адиабатные процессы 192
— -изодинамические процессы 192
— -изотермические процессы 117, 186, 531
— — реакции 608
— — — скрытая теплота 551
— -изотермическое изменение состава 666, 677
— — смешение 199
— -изэнтропические процессы 541
Изохорное растворение 614
— смешение 132, 185
— увеличение давления 167
— уменьшение давления 167
Изохорные процессы 114, 117, 182
— — теплоемкость 187
— циклы 153, 157
Изохоры 39
— Вант-Гоффа 681
— на диаграмме $T — S$ 474
— обратимые 219
Изэнтальпические процессы 271
— — в смеси жидкость — пар 276
— — парообразовательный эффект 296
— — температурный эффект 290
Изэнтальпическое расширение газа 276
Изэнтальпы 269, 272, 295, 516
— на диаграмме $T — S$ 474
Изэнтропические процессы 428
Изэнтропы 448, 656
Индикаторная диаграмма 504
Интенсивные признаки системы 18, 590
Источники тепла 361

Калорические величины 655, 675
Калория 107
— большая 107
Квадривариантные системы 587
Квантовая механика 15
Килокалория 107
Кинетическая энергия 172, 209
— — внешнего движения частиц 209
— — внешняя 331
Количество движения 209
— теплоты 108
Колонны ректификационные 650
Колонные аппараты с тарелками 650
Компрессия адиабатная 517
— последовательная (ступенчатая) 513
Компрессоры 511, 515
— поршневые 511
— турбинные 511
Конденсация нормальная 622
— ретроградная 621
Конденсированная система 684
Консервативные системы 88, 520
Константа Больцмана 101
— равновесия 556, 560
— — смеси идеальных газов 589
— химическая 680
Концентрация объемная 32
Коэффициент изотермической сжимаемости 42, 146
— — — истинный 24, 34

Коэффициент изотермической сжимаемости средний 24, 34
— обратимо-адиабатной сжимаемости 146
— объемного расширения 22, 42
— — — идеального газа 24
— — — истинный 23, 33
— — — при постоянном давлении 23, 416, 664
— — — средний 23, 33
— полезного действия двигателя внутреннего сгорания 508
— — — нагревательной машины 466
— — — теплового двигателя 455
— — — холодильных машин 466, 516
— — — цикла Карно 459
— сжимаемости 22, 146, 606
— — идеального газа 24
— термической упругости 22, 42
— — — истинный 28, 33
— — — при постоянном давлении 416
— — — средний 28, 33
Критическая изотерма 63, 619
— температура 57, 59, 63, 66
— — воды 67
— — смесей 67
— — углекислоты 66
— точка 57, 63, 619
Критический объем 63
— — удельный 59
Критическое давление 59, 63
— состояние 59, 66

Линия инверсии 291
— кипения 618
— насыщения 60, 242
— — двухкомпонентной системы 618
— постоянного состава 75
— росы 618
λ-процессы 610
— -теплоемкость 612
l-процессы 595, 598, 606

Материально изолированные системы 159, 625
Машины для сжижения газов 511, 516
— Линде 516, 518
— нагревательные 465, 501
— тепловые (термические) 402, 445, 501
— холодильные 465, 501, 511, 513, 517
Метастабильное равновесие 520
Механическая энергия полная 89
Механически обратимые процессы 136, 196, 213
Механические системы 17
Механический коэффициент тепла 360
— эквивалент тепла 170, 393
Механическое равновесие 134, 520
Многокомпонентные двухфазные смеси 616
Молекулярный вес 31
— — смеси, кажущийся 35
Молярная внутренняя энергия 300, 590
— — — идеального газа 300, 304
— доля составной части смеси 76
— теплоемкость 303
Молярное теплосодержание идеального газа 305
Молярные теплоемкости 202
Молярный объем 31, 590
— признак системы 590
— термодинамический потенциал идеального газа 556
Моновариантные системы 585, 617, 643

Нагревательные машины 465, 501
Насосы тепловые 445, 465
Насыщенная жидкость 53
— — удельный объем 57
Насыщенный пар 53
— — удельный объем 57
Нейтральные газы 549
Неконсервативные системы 521
Ненасыщенная жидкость 242
Необратимое смешение 133
Необратимость процессов 129
Необратимые адиабаты 382
— процессы 129, 522
— — адиабатические 524
— — изодинамические 281
— циклы 153
Неоднородные системы 18
Несовершенное равновесие 567
Неустойчивое равновесие 70, 135, 520, 522
Нормальная конденсация 622
n-процессный цикл 153

Оболочки адиабатные 102, 104, 386, 388
— диатермические 104
Обратимо-адиабатное расширение ненасыщенной жидкости 266
— — — — смеси жидкость—пар 247
— - — сжатие 260, 514
— -адиабатные процессы 271, 524
— - — — в смеси жидкость—пар 276
— -изотермические процессы 429
Обратимое сжатие изотермическое 167
— смешение 133
— течение 333

Обратимость процессов 129, 134
— — в термически изолированных системах 524
— — изохорно-изотермических 531
— — — -изэнтропических 541
— — критерии 522
— — химических 135
Обратимые адиабаты 141, 145, 218, 258, 261, 375, 379, 382, 388, 448, 656
— изобары 219
— изотермы 219, 375, 379
— изохоры 219
— процессы 129, 522
— — адиабатные 140
— — изодинамические 281
— — изохорные 612
— циклы 153
— — изотермические 157
— — Карно 239, 379
— — «обращенное» направление 373
— — «прямое» направление 373
— — с двумя источниками тепла 396
— — — одним источником тепла 396
«Обращенное» направление обратимого цикла 373
Объем критический 63
Объемная концентрация 32
Однокомпонентные системы 616, 617
Однородность термическая 122
Однородные системы 18
— — характеристические уравнения 28
— смеси 75
Односторонние процессы 361
— циклы 361
«Остаточный» пар 647
Отрицательная вариантность 587
Отрицательные теплоемкости 221

Пар насыщенный 53
— «остаточный» 647
— перегрев 502
— перегретый 62
— переохлажденный 68
— сжимаемость 73
Парадокс Гиббса 546
Параметры состояния системы 48, 172
Паровая фаза 616
Паровые машины 169
— турбины 169
Парообразование 182
— изобарное 514
— изобарно-изотермическое 514
— изотермическое 363, 639
— ретроградное 621
— удельная скрытая теплота 409
Парообразовательный эффект изэнтальпного процесса 296
Паросодержание 77
Парциальное давление газа 36
Пассивные силы 85
Первое начало термодинамики 107, 167, 169, 213, 330, 437
Перегрев пара 502
Перегретая жидкость 68
Перегретый пар 62
Переохлажденный пар 68
Переходная элементарная масса 625
Плавление твердого тела 182
Плотность внутренней энергии 591
— энтальпии 591
— энтропии 591
Плюривариантные системы 587
Поверхностное натяжение 54
Показатель политропы 321
Политропические процессы 321
Политропы 320
Полностью обратимые процессы 213
Положительные теплоемкости 221
Полупроницаемая диафрагма 132
Поршневые двигатели внутреннего сгорания 503
— компрессоры 511
Последовательная дистилляция 649
Постулат Каратеодори 384
— Клаузиуса 385, 391, 392
— Томсона 370, 383, 385, 391, 420, 424, 594
Потенциал 86
— термодинамический 537
— — молярный идеального газа 556
— — смеси идеальных газов 546
— — удельный 566, 572, 672
— химический 572, 593
Потенциальная энергия 86, 88
Правило Гесса 185
— конечного состояния 182
— начального состояния 182
— «рычага» 79, 481, 635
— фаз 582
Признаки тел 17
— — интенсивные 18
— — термодинамические 105
— — экстенсивные 18, 137
Принцип адиабатной недостижимости абсолютного нуля 685
— эквивалентности 172
Процессы адиабатно-изобарно-изотермические 118
— — -изохорные 118
— адиабатные 102, 112, 117, 118, 132, 139, 524
— — быстротечные 139

Процессы адиабатные изодинамические 281
— — медленно протекающие 139
— — необратимые 524
— — обратимые 140
— быстротечные 132, 139, 513
— Джоуля—Томсона 283
— замыкающие 119
— изобарно-изотермические 117, 537
— изодинамические 188, 192, 280
— — температурный эффект 281, 291
— изотермические 110, 117, 144, 182
— изохорно-адиабатные 192
— — -изодинамические 192
— — -изотермические 117, 186, 531
— — -изэнтропические 541
— изохорного увеличения давления 167
— — уменьшения давления 167
— изохорные 114, 117, 182, 612
— изоэнергетические 188
— изэнтальпные 271
— — в смеси жидкость—пар 276
— — парообразовательный эффект 296
— — температурный эффект 290
— изэнтропические 428
— механически обратимые 136, 196, 213
— неадиабатные изодинамические 281
— необратимые 129, 522
— — адиабатные 524
— — изодинамические 281
— обратимо-адиабатные 524
— — — в смеси жидкость—пар 276
— — -изотермические 429
— обратимого изотермического расширения 216
— — — сжатия 167
— обратимость 134
— обратимые 129, 522
— обращенные 119, 121
— односторонние 361
— политропические 321
— полностью обратимые 213
— постоянного состава 117
— термически необратимые 213
— — обратимые 213
— химические, обратимость 135
«Прямое» направление обратимого цикла 373

Работа 85, 177
— в течение цикла 155
— внешняя 169, 177
— давления 89, 108
— — идеального газа 94
Работа давления идеального газа в обратимо-адиабатическом процессе 313
— компрессора внешняя 512
Рабочее вещество 501
Равновесие 134, 520
— абсолютно устойчивое 520
— безразличное 70, 520, 521
— в термически изолированных системах 524
— газа 521
— гетерогенных систем 543, 579
— законы смещения 588, 611
— константа 556, 560
— критерии 522
— метастабильное 520, 521
— механическое 134, 520
— несовершенное 567
— неустойчивое 70, 135, 520, 522
— при постоянной температуре 531
— системы жидкость—пар 565
— смеси идеальных газов 543, 554
— — — — константа 589
— совершенное 567
— тепловое 135
— устойчивое 70, 135, 520, 521
— устойчивость 137, 141
— химическое 135
Равновесные системы 186
— смеси идеальных газов 560
— состояния 69, 186
Растворение изобарное 614
— изохорное 614
Растворимость 614
Растворимые летучие 605
— нелетучие 605
Растворители летучие 605
— нелетучие 605
Расширение адиабатное 113
— в пустоту 122, 131, 154, 167, 174, 189, 449
— — — истинный температурный эффект 281
— изобарное 167
— изэнтальпическое 276
— ненасыщенной жидкости 380
Реакция изобарная 608
— изохорно-адиабатная 183
— — -изотермическая 608
Реальные газы, изотермы 39
Ректификационные колонны 650
Ректификация 645
— изобарная 647
— изотермическая 647
Ретроградная конденсация 621
Ретроградное парообразование 621
Ртутный затвор 117
Самовоспламенение горючей смеси 509

Свободная энергия 419, 421, 533, 546
Связь термодинамическая 590
Сгущение пара изотермическое 363
Сжатие изобарное 167
— изобарно-изотермическое 376
— изотермическое 376
— обратимо-адиабатное 260
— степень 464
Сжижение газов 501, 511, 516
Сжимаемость жидкости 73
— пара 73
Силы активные 85
— внутренние 87
— пассивные 85
— сопротивления 85
Системы бивариантные 586, 617
— бинарные (двойные) 616
— гетерогенные 569
— — классификация 584
— — равновесие 543, 579
— двухкомпонентные 616, 630
— двухфазные 601, 616, 630
— жидкость—пар 53
— — — равновесие 565
— «идеальные» 652
— квадривариантные 587
— конденсированные 684
— консервативные 88, 520
— материально-изолированные 159, 625
— механические 17
— моновариантные 585, 600, 617, 643
— неконсервативные 521
— неоднородные 18
— однокомпонентные 616
— однородные 18
— плюривариантные 587
— равновесные 186
— σ 659, 671
— с летучим растворимым и нелетучим растворителем 605
— — — растворителем и нелетучим растворимым 605
— термически изолированные 524
— — неоднородные 427, 429
— — однородные 426
— термические 17
— термодинамические 17
— тривариантные 587, 617
— универиантные 585
Скрытые теплоты 107, 409
— — горения 506
— — изменения давления 111, 412
— — — объема 111, 229, 232, 411
— — — состава 666, 669, 677, 679
— — изотермического процесса 363 432
Скрытые теплоты изохорно-изотермического смешения 194
— — — -изотермической реакции 551
— — обратимых процессов 235, 432, 662
— — парообразования 110, 182, 250, 403, 415, 565
— — плавления 110, 182, 568
— — реакции 110
— — смешения 110
— — сублимации удельные 110, 182
Смеси бинарные 634
— газов 523, 608, 614, 680
— — идеальных 35, 195
— двойные 616
— двухкомпонентные двухфазные 616
— многокомпонентные двухфазные 616
— неоднородные 616
— однородные 75, 616
Смешение 132
— адиабатно-изохорное 195
— изодинамическое 195
— изохорно-адиабатное 194
— — -изотермическое 194
— изохорное 132, 185
— необратимое 133
— обратимое 133
Совершенное равновесие 567
«Средняя» температура 450
Сублимация 182
Статистическая механика 13
Стационарное течение 285, 332
Степень влажности 77, 626
— — бинарной смеси 634
— сжатия 464
— сухости 77, 268, 626
— — бинарной смеси 634
Стоградусный термометр 105
Ступенчатая компрессия 513

Температура 100
— абсолютная 101, 104, 401
— абсолютного кипения жидкости 66
— инверсии 292
— критическая см. Критическая температура
— низкая, получение 501
— «средняя» 450
— термодинамическая 427
— «эффективная» 450
Температурный эффект дросселирования 290, 297, 306
— — изодинамического процесса 291, 416
— — изэнтальпического процесса 290, 416, 475

Теорема Гиббса 582
— живых сил 85
— Коновалова 635, 645
— Нернста 653, 656
— тепловая 656
Теория дросселирования 285
— критического состояния 66
— тепловых (термических) машин 402, 445
— термодинамического равновесия 520
— течения 330
Тепловая теорема 656
Тепловое общение 103
— равновесие 135
Тепловые двигатели 169, 445, 455, 501
— машины 402, 445, 501
— насосы 445, 465
Теплоемкость 107, 472
— в процессе 113
— газа средняя 113
— изобарного процесса 232
— изотермического процесса 113
— изохорного процесса 187, 229, 257, 321, 612
— λ-процесса 612
— молярная 110, 202, 303
— обратимого процесса 219, 231, 235, 612, 661
— отрицательная 221
— политропических процессов 321, 324
— положительная 22
— при постоянном давлении 109, 143, 198
— — — объеме 109, 142
— — $T = 0$ 672
— систем σ 688
— средняя 108
— удельная 109
Теплоисточники 361
Теплоноситель 169
Теплосодержание 196
— идеального газа молярное 305
— системы жидкость—пар 247
Теплота 100, 177
— единицы измерения 170
— механический эквивалент 170
— элементарных обратимых процессов 214
Теплоты скрытые см. Скрытые теплоты
Термическая однородность 122
Термически изолированные системы 524
— необратимые процессы 213
— неоднородные системы 427
Термически обратимые процессы 213
— однородные системы 426
Термический к. п. д. двигателя внутреннего сгорания 508
— — нагревательной машины 466
— — теплового двигателя 455
— — холодильной машины 466
Термические системы 17
Термическое движение частиц системы 331
— общение с источником тепла 364
Термодинамика, общая характеристика 13
Термодинамическая связь 590
— температура 427
Термодинамические потенциалы 537
— — молярные идеальных газов 556
— — смесей идеальных газов 546
— — удельные 566, 572, 672
— системы 17
Термодинамическое равновесие, законы смещения 588
— состояние 47
— тело 105
Термометрический газ 105
— признак 105
Термометры 101
— газовые 101, 104
— идеально-газовые 105
— ртутные 104
— стоградусные 105
Течение адиабатное 285, 337
— газообразной системы 346, 354
— обратимо-адиабатное 337
— обратимое 333
— стационарное 285, 332
Точка инверсии 291
— кипения 618
— критическая 57, 63, 619
— росы 618
Третье начало термодинамики 656
Трехпроцессные циклы 153, 154, 383
Тривариантные системы 587, 617
Трубчатый холодильник 518
Турбинные компрессоры 511

Удельная теплоемкость 109
— теплота парообразования 110, 250
— — плавления 110
— — сублимации 110
Удельные объемы насыщенных жидкости и пара 57
Удельный объем критический 59
— признак системы 590
— расход вещества 334
Унивариантные системы 585
Уравнение адиабаты 308, 322
— Ван-дер-Ваальса 100

Уравнение изохоры Вант-Гоффа 564
— Клапейрона-Менделеева 32, 168, 299, 303, 334
— обратимо-адиабатного стационарного течения 337
— обратимой адиабаты идеального газа 308
— политропы 322
— равновесия смеси идеальных газов 554
— состояния 28
— — идеального газа 31
— характеристическое однородной системы 28
Устойчивое равновесие 70, 135, 520, 521
Устойчивость равновесия 69, 137, 141

Фазы 569
— газовые 604, 616, 643
— жидкие 569, 604, 643
Феноменологическая термодинамика 15
Формула Гиббса-Гельмгольца 676
— Клапейрона 409
— Лапласа 54
Функции состояния 48, 172, 187, 235, 425

Характеристическое уравнение однородной системы 28
Химическая константа 680
— переменная 664
Химические потенциалы 572, 593
— процессы, обратимость 135
Химическое равновесие 135
Холодильник трубчатый 518
Холодильные машины 465, 501, 511, 513, 517

Циклы 116, 120, 152
— адиабатно-политропические 461
— двигателей 169, 447
— двухпроцессные 154, 167
— изобарные 153, 157
— изотермические 153, 155, 157
— изохорные 153, 157
— Карно 153, 239, 314, 379, 396, 402, 447
— — к. п. д. 459
Циклы Карно эквивалентные данным циклам 453
— компрессора 512
— необратимые 153
— n-процессные 153
— обратимые 153, 157, 373
— «обращенное направление» 373
— односторонние 361
— «прямое» направление 373
— Рэнкина 501, 509
— с двумя источниками тепла 372
— — одним источником тепла 365
— тепловых машин 501
— — насосов 447, 465
— трехпроцессные 153, 154, 383
— холодильных машин 467, 513

Четырехпроцессный цикл 153, 154
Четырехтактные двигатели внутреннего сгорания 504
Число Авогадро 34
— степеней свободы 594

Экстенсивные признаки системы 18, 137, 427, 590
Энергия внутренняя 169, 172, 177, 332, 421
— — молярная 590
— — удельная 180
— закон сохранения 172
— кинетическая 172
— — внешняя 331
— механическая полная 89
— потенциальная 86, 88
— свободная 419, 421, 533
Энтальпия 196
— плотность 591
— смеси идеальных газов 546
Энтропия 424
— газов 660
— — идеальных 442
— моновариантных систем с газовой фазой 661
— насыщенного пара удельная 660
— плотность 591
— растворов 661
— систем с 688
— смеси идеальных газов 543
— чистой воды удельная 448
«Эффективная» температура 450

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
4	10 снизу	их	них
84	18 „	температуре	температуре t
109	12 сверху	(4-2)	(4-5)
144	1 снизу	$:\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_p$	$1:\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p$
209	15 сверху	температура	теплота
	16 „	тепла	тела
232	15 снизу	§ 7-9	§ 7-7
271	12 „	этой изобаре	изобаре $e_1\beta_1$
296	10 „	(9-26)	(9-25)
297	16 снизу	$p-U$	$p-V$
298	10 сверху	l касания (фиг. 8-28)	l'' касания (фиг. 8-25
323	4 „	$\frac{W_{e12}}{Q_{12}}=\frac{nR}{c_p}$	$\frac{W_{e12}}{Q_{12}}=-\frac{nR}{c_p}$
328	10 „	$=7{,}2\cdot10^{9}$	$=7{,}2\cdot10^{-4}$
	13 „	$=36{,}604\cdot10^{-7}$	$=36{,}604\cdot10^{-4}$
399	10 „	$+PQ_{1\delta}$	$+Q_{1\delta}$
441	1 и 4 сверху	(14-4)	(14-44)
495	2 снизу	0° С	0° К

А. А. Акопян. „Общая термодинамика".

22р. 20к.