

действия любого другого цикла, ограниченного теми же пределами потенциала. Весьма существенно, что к. п. д. этого наивыгоднейшего цикла определяется только предельными значениями потенциала (P_{\max} и P_{\min}) и не зависит ни от каких свойств системы. В этом суть известной теоремы Карно.

Теперь рассмотрим несколько примеров приложения дифференциальных соотношений термодинамики к исследованию физических задач.

§ 25. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения жидкости от температуры

Коэффициент поверхностного натяжения жидкости зависит от температуры

$$\alpha = \alpha(T). \quad (25.1)$$

Опыт показывает, что α уменьшается с увеличением температуры жидкости и увеличивается по мере понижения температуры. Определим температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения термодинамическим методом.

Изучаемая нами система имеет две степени свободы: тепловую и степень свободы, связанную с поверхностными явлениями. Соответствующими параметрами системы являются следующие величины:

$$\begin{aligned} x_1 &= S; & P_1 &= T; \\ x_2 &= \Sigma; & P_2 &= \alpha. \end{aligned} \quad (25.2)$$

Здесь α — коэффициент поверхностного натяжения, Σ — площадь поверхности жидкости.

Для изучения температурной зависимости α нужно исследовать свойства производной $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\Sigma}$. Сделаем это с помощью дифференциальных соотношений термодинамики. Согласно (25.2)

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\Sigma} \equiv \left(\frac{\partial P_2}{\partial P_1}\right)_{x_2}. \quad (25.3)$$

Производные такого вида обрабатываются при помощи дифференциальных соотношений третьего типа (14.5), поэтому

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T. \quad (25.4)$$

Производная, стоящая в правой части (25.4), характеризует процесс изотермического изменения поверхности жидкости. При растяжении пленки совершается работа против сил поверхностного натяжения, поэтому для сохранения температуры пленки постоянной необходимо подводить к жидкости энергию в форме тепла. При стягивании пленки наблюдается обратная картина.

Преобразуем правую часть (25.4). Имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T = \frac{1}{T} \frac{dQ}{d\Sigma} \Big|_T. \quad (25.5)$$

Для данной жидкости при фиксированной температуре $\frac{dQ}{d\Sigma} \Big|_T$ вполне определенная величина. Именно это то количество теплоты, которое необходимо сообщить жидкости, чтобы увеличить площадь поверхностного слоя на единицу при постоянной температуре. Введем обозначение

$$\frac{dQ}{d\Sigma} \Big|_T = r. \quad (25.6)$$

Подставим (25.6) в (25.5), а полученный результат в (25.4):

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_\Sigma = -\frac{r}{T}. \quad (25.7)$$

Так как коэффициент поверхностного натяжения жидкости не зависит от площади поверхности жидкости, то знак частной производной в левой части (25.7) нужно заменить знаком полной производной

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{r}{T}. \quad (25.8)$$

Из (25.8) в полном согласии с опытом следует, что с ростом температуры происходит уменьшение коэффициента поверхностного натяжения $\left(\frac{d\alpha}{dT} < 0\right)$.

Для того чтобы получить вид функциональной зависимости α от T , нужно проинтегрировать (25.8). Однако для этого необходимо привлечь зависимость r от T . Конечно, для разных веществ эта зависимость различна.

Здесь следует подчеркнуть, что для получения конкретных законов всегда приходится привлекать некоторые дополнительные сведения о свойствах иссле-

дуемой системы. В частности, для доведения до конца рассматриваемой задачи нужно знать зависимость r от T , которую можно получить из опыта.

§ 26. Зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры

Известно, что электродвижущая сила данного гальванического элемента при фиксированных внешних условиях имеет вполне определенное значение. Изменение внешних условий влияет на ход реакций, протекающих в гальваническом элементе, и поэтому в общем случае должно наблюдаться изменение величины электродвижущей силы элемента при изменении температуры и давления.

В данном параграфе мы исследуем зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(T). \quad (26.1)$$

Здесь \mathcal{E} — электродвижущая сила. Зависимостью от давления пренебрегаем. Это вполне допустимо для элементов, не содержащих газообразных составных частей: у таких элементов изменение объема при протекании реакций чрезвычайно мало и поэтому можно считать, что $p = \text{const}$.

С точки зрения термодинамики исследуется система с двумя степенями свободы: тепловой и электрической. Этой системе отвечают четыре термодинамических параметра:

$$\begin{aligned} x_1 &= s; & P_1 &= T; \\ x_2 &= e, & P_2 &= -\mathcal{E}. \end{aligned}$$

Мы приняли здесь для заряда, отнесенного к единице массы системы, обозначение e в отличие от удельного количества теплоты q .

Для нахождения зависимости \mathcal{E} от T строим производную

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e \equiv -\left(\frac{\partial P_2}{\partial P_1}\right)_{x_2}. \quad (26.2)$$

Из (26.2) следует, что для нахождения интересующей нас производной нужно привлечь (14.5). Тогда

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e = \left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_T. \quad (26.3)$$