

вание, аналогичное предыдущим, мы от четвертого уравнения Максвелла вернулись бы к третьему.

Изложенный вывод был ограничен предположением, что состояние тела характеризуется двумя независимыми параметрами. В более общем случае, как будет показано в гл. VII, посвященной теории потенциалов, взамен рассмотренных уравнений Максвелла имеют место аналогичные по форме законы смещения равновесия. Чтобы закрепить в памяти связь уравнений Максвелла с упомянутыми законами смещения равновесия, полезно иметь в виду, что уравнения Максвелла можно получить непосредственно из выражений полных дифференциалов четырех функций:

$$\begin{aligned} U & & H &= U + pv, \\ F &= U - TS, & Z &= U - TS + pv \end{aligned}$$

(это — четыре потенциала Гиббса). Если продифференцировать эти функции и, пользуясь основным уравнением термодинамики, найденные выражения преобразовать, то получаются четыре уравнения, которые для общего случая будут подробно рассмотрены нами в теории потенциалов и которые в частном случае двух независимых переменных имеют простой вид, а именно:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdv, & dH &= TdS + vdp, \\ dF &= -SdT - pdv, & dZ &= -SdT + vdp. \end{aligned}$$

Приравняв здесь накрест взятые производные, получаем четыре уравнения Максвелла в той же последовательности, в которой они были приведены выше. Отсюда, между прочим, следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial S}, \quad (4.17')$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}, \quad (4.18')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T}, \quad (4.19')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 Z}{\partial p \partial T}. \quad (4.20')$$

4.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса, уравнение Томсона и простейшие формулы для равновесия фаз

Из определения скрытой теплоты расширения (4.10) вытекает, как мы видели, формула (4.10"). На основании третьего уравнения Максвелла (4.19) производную $(\partial S/\partial v)_T$ заменим производной $(\partial p/\partial T)_v$

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (4.21)$$

Это — уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Учитывая (4.6), уравнение Клапейрона — Клаузиуса можно представить также в следующем виде:

$$l = \alpha T \cdot P_T. \quad (4.21')$$

Таким образом, зная коэффициент расширения и модуль упругости, всегда можно высчитать скрытую теплоту расширения.

Главное применение уравнения Клапейрона — Клаузиуса заключается в вычислении скрытых теплот испарения, сублимации, плавления и изменения модификации. Во всех этих случаях давление является функцией

только температуры и не зависит от общего объема двухфазной системы (в (4.21) v по смыслу вывода означает общий объем системы), поэтому знак частной производной в уравнении (4.21) можно заменить символом полной производной; далее, как мы уже отмечали (см. стр. 112), мольная (или удельная) скрытая теплота превращения равна произведению скрытой теплоты расширения на соответствующее приращение объема:

$$r = l(v_2 - v_1).$$

Следовательно,

$$r = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT}. \quad (4.22)$$

Чтобы напомнить часто применяемые переводные коэффициенты единиц измерения, вычислим для примера скрытую теплоту испарения воды при нормальном давлении. При 100°C давление насыщенного пара воды равно 760 мм рт. ст. , а при 101° оно равно $787,1 \text{ мм}$. Следовательно, приближенно $\frac{dp}{dv} \approx 27,1 \text{ мм рт. ст.}$ (когда требуется точный результат, нужно применять метод перехода от конечных разностей к производной). Поскольку 1 мм рт.ст. равен 1333 бар , то

$$\frac{dp}{dT} = 27,1 \cdot 1333 \text{ бар/град.}$$

Объем 1 г воды равен 1 см^3 ; объем 1 г насыщенного водяного пара равен 1674 см^3 ; следовательно,

$$v_2 - v_1 = 1673 \text{ см}^3/\text{г},$$

$$T = 273,15 + 100 = 373,15^\circ \text{K}.$$

Взяв согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса произведение этих величин, мы получим удельную скрытую теплоту парообразования r , выраженную в эргах; чтобы получить r в малых калориях, нужно разделить результат на число эргов в одной калории, т. е. на $4,174 \cdot 10^7$. Таким образом,

$$r = \frac{1673 \cdot 373,15 \cdot 27,1 \cdot 1333}{4,174 \cdot 10^7} \approx 539 \text{ кал/г.}$$

Так как давление равновесия остается неизменным до тех пор, пока не закончится превращение одной фазы в другую, то из основного уравнения термодинамики

$$\delta Q = TdS = dU + pdv;$$

интегрируя его при $p = \text{const}$, получаем

$$r = T(S_2 - S_1) = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1).$$

Мы видим, таким образом, что *скрытая теплота превращения равна приросту связанной энергии*; например, для парообразования

$$r = T(S_{\text{пар}} - S_{\text{конд}}), \quad (4.23)$$

а также равна приросту энтальпии H , под которой подразумевают сумму внутренней энергии и произведения pv ($H = U + pv$):

$$r = H_{\text{пар}} - H_{\text{конд}}. \quad (4.24)$$

Эти соотношения показывают, что *равновесие чистых фаз характеризуется равенством так называемых полных термодинамических потенциалов Z* ($Z = U - TS + pv$):

$$Z_{\text{пар}} = Z_{\text{конд}}. \quad (4.25)$$

По смыслу вывода очевидно, что если при фазовом превращении происходит изменение молекулярного веса, то имеет место равенство потенциалов, отнесенных к неизменной единице массы, например, рассчитанных для одного грамма, т. е. *удельных* потенциалов. Если же молекулярный вес вещества в обеих фазах одинаков, то понятно, что равенство удельных потенциалов означает, что равны также и мольные потенциалы.

Следует заметить, что для конденсированных фаз полный термодинамический потенциал Z практически почти совпадает со свободной энергией F ($F = U - TS$), так как произведение pV для твердых и жидких тел мало в сравнении с величинами U и TS .

Если один моль (или же весовая единица) двухфазной системы состоит из x долей моля (весовой единицы) первой фазы и $(1 - x)$ долей моля (весовой единицы) второй фазы, то, очевидно, что объем, энергия и энтропия двухфазной системы определяются простыми формулами:

$$\begin{aligned}v &= xv_1 + (1 - x)v_2, \\U &= xU_1 + (1 - x)U_2, \\S &= xS_1 + (1 - x)S_2.\end{aligned}$$

Во многих случаях, касающихся расчета испарения жидкости и возгонки твердого тела, когда плотность паров мала, уравнение Клапейрона — Клаузиуса упрощают, пренебрегая объемом конденсата в сравнении с объемом пара, и согласно газовым законам считают, что

$$v_{\text{пар}} = \frac{RT}{p}.$$

Тогда

$$r \approx RT^2 \frac{d \ln p}{dT}. \quad (4.26)$$

Экспериментальное определение точной зависимости теплоты парообразования от температуры довольно сложно, поэтому предпочитают экспериментально изучать зависимость давления насыщенного пара от температуры и затем вычисляют r по (4.22) или (4.26).

Иногда, однако, главным образом в случае равновесия конденсированных фаз, уравнение Клапейрона — Клаузиуса приходится применять для решения обратной задачи: из данных опыта берут скрытую теплоту превращения и объемы фаз и, перепиав (4.22) так:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{r}, \quad (4.22')$$

вычисляют, как *изменяется температура превращения при увеличении давления.*

Вычислим, например, как влияет давление на температуру плавления льда. Поскольку при плавлении объем уменьшается ($v_2 < v_1$), то увеличение давления понижает температуру плавления. Скрытая теплота плавления льда при 0°C и нормальном давлении $r = 80,04 \text{ кал}$ или

$$r = 80,04 \cdot 4,174 \cdot 10^7 \text{ эрг/г}.$$

Объем 1 г льда при 0°C равен $1,091 \text{ см}^3$, объем 1 г воды равен 1 см^3 . Следовательно,

$$v_2 - v_1 = -0,091 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Подставив эти величины в формулу (4.22'), мы получим понижение температуры плавления, вызываемое увеличением давления на 1 бар. Увеличение давления на 1 атм вызовет во столько раз большее понижение темпера-

туры плавления, сколько баров содержится в 1 атм, т. е.

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273,15 \cdot 0,091}{80,04 \cdot 4,174 \cdot 10^7} \cdot 1013250 = -0,075 \text{ град/атм.}$$

Следовательно, для понижения температуры плавления льда всего на один градус нужно увеличить давление примерно до 134 атм.

Для скрытой теплоты давления существует формула (4.11"), аналогичная уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

Из (4.11") и четвертого уравнения Максвелла (4.20) легко получить

$$h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (4.27)$$

Это уравнение называют *уравнением Томсона*. Вспомнив определение коэффициента расширения, мы можем переписать (4.27) так:

$$h = \alpha T \cdot v. \quad (4.28)$$

Уравнение Томсона используется главным образом в задачах, возникающих при совместном применении термодинамики и теории упругости; в свое время уравнение Томсона играло большую роль при вычислении энтропии по формуле Кирхгофа (о чем еще будет речь в гл. VI, посвященной тепловому закону Нернста).

4.3. Уравнения для элемента теплоты и формулы для теплоемкостей и адиабатных производных

Имея в виду тела, состояние которых характеризуется двумя независимыми параметрами x и y , элемент теплоты равновесного процесса можно представить в виде суммы

$$\delta Q = \left. \frac{\delta Q}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\delta Q}{\partial y} \right|_x dy.$$

Желая ввести в термодинамические расчеты теплоемкости и скрытые теплоты, мы присоединим к двум основным уравнениям термодинамики еще три уравнения, получаемые из указанного выражения для элемента теплоты, когда $x = T$, $y = v$, или $x = T$, $y = p$, или же $x = v$, $y = p$.

При выводе формул для вычисления интересующих нас термодинамических величин мы будем исходить из следующих пяти уравнений:

$$\delta Q = dU + pdv, \quad (a)$$

$$\delta Q = TdS, \quad (b)$$

$$\delta Q = C_v dT + l dv, \quad (c)$$

$$\delta Q = C_p dT + h dp, \quad (d)$$

$$\delta Q = \frac{C_p}{\alpha v} dv + \frac{C_v}{\alpha P_T} dp. \quad (e)$$

Рассматривая уравнение (e) при $S = \text{const}$ (когда $\delta Q = 0$) и вспоминая определение адиабатного модуля упругости (4.7), мы убеждаемся в справедливости упоминавшегося нами утверждения, что *отношение адиабатного модуля упругости к изотермическому модулю упругости равно отношению теплоемкостей C_p к C_v* :

$$\frac{P_S}{P_T} = \frac{C_p}{C_v} = \kappa. \quad (4.29)$$

Поскольку отношение теплоемкостей κ всегда больше единицы, а модуль упругости по определению пропорционален производной dp/dv , то, следова-