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

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273{,}15 \cdot 0{,}091}{80{,}04 \cdot 4{,}174 \cdot 10^7} \cdot 1013\,250 = -0{,}075 \text{ град/атм}.$$

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

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

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

$$h = \alpha T \cdot v. \tag{4.28}$$

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

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

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:

$$\delta Q = dU + p dv, \tag{a}$$

$$\delta Q = T dS, \tag{b}$$

$$\delta Q = C_v dT + l\, dv, \tag{c}$$

$$\delta Q = C_p dT + h dp, \tag{d}$$

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

Рассматривая уравнение (е) 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 $C_v$*:

$$\frac{P_S}{P_T} = \frac{C_p}{C_v} = \varkappa. \tag{4.29}$$

Поскольку отношение теплоемкостей $\varkappa$ всегда больше единицы, а модуль упругости по определению пропорционален производной $dp/dv$, то, следовательно, в диаграмме $(p, v)$ адиабаты всегда (для всех тел при любых состояниях) спадают к оси объемов круче, чем изотермы.

Выведем несколько формул для разности теплоемкостей $C_p - C_v$. Приравняв правые части уравнений (c) и (d) и рассматривая полученное выражение при $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$, получаем соответственно

$$C_p - C_v = l\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad C_p - C_v = -h\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4.30}$$

Если то же самое выражение, получившееся приравниванием правых частей уравнений (c) и (d), мы рассмотрим при $T = \text{const}$, то найдем, что

$$h = l\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{4.31}$$

или, учитывая (4.5),

$$hP_T + lv = 0. \tag{4.31'}$$

Это соотношение между скрытыми теплотами можно было бы также получить из (4.30) или же сопоставляя друг с другом уравнения Клапейрона — Клаузиуса и Томсона. В связи с этим представляется безразличным, из какой формулы (4.30) исходить для вывода дальнейших формул для $C_p - C_v$. Возьмем, например, первую формулу и совместим ее с уравнением Клапейрона — Клаузиуса (4.20) или же вторую формулу совместим с уравнением Томсона (4.28); в обоих случаях получим

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4.32}$$

Этой формулой часто приходится пользоваться в приложениях, в особенности при сопоставлении данных опыта, которые обычно относятся к $C_p$, с выводами молекулярной теории, которые проще сделать для $C_v$. Формула (4.32) становится еще более удобной для расчетов, если подставить в нее значение производной $(\partial p/\partial T)_v$ (4.6)

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \tag{4.33}$$

или

$$C_p - C_v = \alpha^2 T P_T v. \tag{4.33'}$$

Разделив последнее уравнение на $C_v$ и введя *отношение теплоемкостей* $\varkappa = C_p/C_v$, находим

$$\varkappa = 1 + \frac{\alpha^2 P_T v}{C_v}. \tag{4.34}$$

Из уравнений (4.29) и (4.34) получаем удобное уравнение *для вычисления адиабатного модуля упругости*

$$P_S = P_T\left(1 + \frac{\alpha^2 P_T v}{C_v}\right). \tag{4.35}$$

Обратимся теперь к выводу нескольких формул для вычисления *изоэнтропийных производных* $(\partial v/\partial T)_S$, $(\partial p/\partial T)_S$ и $(\partial p/\partial v)_S$. Что касается последней из этих трех производных, то для ее вычисления может служить формула (4.29), которую, если вспомнить определение модулей упругости, можно записать так:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \varkappa\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \tag{4.36}$$

Рассматривая уравнение (c) при $S = \text{const}$ (когда $\delta Q = 0$) и пользуясь

(4.30), чтобы исключить $l$, находим

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = -\frac{1}{\varkappa - 1}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (4.37)$$

Аналогично, рассматривая уравнение ($d$) при $S = \mathrm{const}$ и исключая $h$, получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \qquad (4.38)$$

Очевидно, если ввести символы адиабатных коэффициентов $\alpha_S$ и $\gamma_S$, то (4.37) и (4.38) можно переписать так:

$$\alpha_S = -\frac{1}{\varkappa - 1}\alpha, \qquad (4.37')$$

$$\gamma_S = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\gamma. \qquad (4.38')$$

## 4.4. Вспомогательные таблицы термодинамических формул

Трудно предусмотреть все термодинамические соотношения, которые могут потребоваться при решении весьма разнообразных задач в приложениях термодинамики к химии, физике и теплотехнике. От восьми важнейших термодинамических величин ($v$, $p$, $T$, $S$, $U$, $H$, $F$ и $Z$) можно составить 336 частных производных первого порядка типа $(\partial x/\partial y)_z$ (вместо $x$ может быть поставлена любая из восьми величин, вместо $y$ — любая из семи других, вместо $z$ — любая из шести оставшихся; $8 \cdot 7 \cdot 6 = 336$). Каждую из них можно представить как функцию разнообразных аргументов. Число частных производных второго порядка исчисляется десятками тысяч.

Общее число возможных термодинамических формул грандиозно велико. Бессмысленно было бы заранее выводить все эти соотношения, да это практически и неосуществимо вследствие их чрезмерной многочисленности. Кто желает самостоятельно прилагать термодинамику к решению прикладных или теоретических задач, тому необходимо научиться самому быстро и точно выводить нужные формулы. Это нетрудно, в особенности, если придерживаться того приема вывода формул, который пояснен на важнейших примерах в данной главе. Можно рекомендовать пользоваться при этом вспомогательными таблицами термодинамических формул, например *таблицами Бриджмена*.

Вспомогательная таблица, воспроизведенная ниже (табл. 3), содержит в условном виде компактную запись 84 формул для наиболее «ходовых» частных производных. Каждая строка таблицы означает как бы числитель или же знаменатель формулы. Если, например, нас интересует частная производная от энтальпии по температуре при неизменном объеме, то, обратившись к абзацу табл. 3, озаглавленному $v = \mathrm{const}$, мы отыскиваем эту производную как отношение тех строк таблицы, которые условно обозначены символами соответствующих частных дифференциалов, т. е. в данном случае $(\partial H)_v$ к $(\partial T)_v$; таким образом, получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v = C_v + \alpha v P_T.$$

Формулы для производных, не представленных во вспомогательной таблице, например при $U = \mathrm{const}$ или $H$, $F$, $Z = \mathrm{const}$, нетрудно составить, пользуясь теоремой о трех частных производных. Например, если нас интересует наклон линий уровня энергии в диаграмме ($p$, $v$) и в связи с этим