Пусть ν_i — число молей i-го газа. Тогда $P_iV = \nu_iRT$. Поэтому, умножая обе части соотношения (7.3) на V, получим:

$$PV = \nu RT,$$

где ν — общее число молей в смеси, т. е. величина $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \ldots$ Уравнение состояния смеси идеальных газов, таким образом, имеет такой же вид, как и уравнение состояния химически однородного идеального газа. Поэтому на основании уравнения состояния идеального газа нельзя решить, имеем ли мы дело с химически однородным газом или с механической смесью таких газов.

§ 8. Уравнение состояния и его следствия для бесконечно малых процессов

1. Опыт показывает, что в состоянии термодинамического равновесия объем V, давление P и температура T находятся в функциональной зависимости не только для идеальных, но и для реальных газов, а также для любых физически однородных и изотропных тел. Эту функциональную зависимость можно выразить уравнением

$$f(P, V, T) = 0. \tag{8.1}$$

Вид функции $f(P, V, T)$ различен для различных тел. Соотношение (8.1) называется *уравнением состояния тела*. Для идеальных газов уравнением состояния является уравнение Клапейрона (7.1). Реальные газы лишь приближенно следуют уравнению Клапейрона. К нему необходимо ввести поправки, которые будут рассмотрены в гл. VIII.

Уравнение состояния принадлежит к числу важнейших характеристик макроскопических свойств физически однородных тел. Как уже отмечалось во введении, его нельзя вывести теоретически из общих принципов термодинамики. Термодинамика заимствует уравнения состояния либо из опыта, либо из статистической физики, где они могут быть выведены теоретически.

2. Ввиду наличия уравнения состояния изменения величин P, V, T при термодинамическом равновесии не независимы, а связаны определенным соотношением. Если изменения состояния бесконечно малы, то это соотношение может быть установлено без знания конкретного вида функции $f(P, V, T)$. С этой целью разрешим уравнение (8.1) относительно одного из переменных, например V, т. е. представим объем V в виде функции остальных двух переменных P и T: $V = V(P, T)$. Если поддерживать температуру постоянной, а давление изменить на бесконечно малую величину dP, то объем V получит также бесконечно малое приращение, определяемое выражением

$$d_1V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Значок T у производной $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ указывает на то, что при дифференцировании V по P температура T должна оставаться постоянной. Производные, получаемые дифференцированием какой-либо функции двух или нескольких аргументов по одному из них в предположении, что все остальные аргументы остаются постоянными, называются в математике *частными производными*. Таким образом, величина $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ есть частная производная объема по давлению при постоянной температуре. Пусть теперь давление P поддерживается постоянным, а температура T получает бесконечно малое приращение dT. Тогда соответствующее приращение объема V представится выражением

$$d_2V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

Если, наконец, изменяются и давление P и температура T, то с точностью до бесконечно малых высшего порядка приращение объема представится суммой $dV = d_1V + d_2V$, или

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \tag{8.2}$$

Это соотношение и решает поставленную задачу.

Соотношение (8.2) справедливо при любых бесконечно малых приращениях dP и dT. Приращения dP и dT могут поэтому рассматриваться как независимые переменные. Но формула (8.2) останется в силе и в том случае, когда на изменения P и T наложено какое-либо ограничение. Допустим, например, что тело участвует в процессе, при котором давление P является определенной функцией температуры T. Тогда величины dP и dT перестанут быть независимыми. Например, для процесса при постоянном объеме $dV = 0$, и соотношение (8.2) переходит в

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0.$$

Если разрешить это уравнение относительно $\frac{dP}{dT}$, то полученная таким образом величина даст частную производную $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, так как dP и dT означают приращения давления и температуры при постоянном объеме. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

Ввиду очевидного соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T},$$

последнее тождество может быть записано в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{8.3}$$

а также в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \tag{8.4}$$

3. Не лишне предостеречь читателя от искушения сократить выражение в левой части (8.4) на ∂P, ∂V и ∂T. В результате такого «сокращения» получился бы неправильный результат $+1$ вместо правильного -1. Сокращение нельзя производить потому, что величины ∂P, ∂V и ∂T в числителе имеют иной смысл, чем аналогичные величины в знаменателе. Например, ∂V в знаменателе есть приращение объема, испытываемое им при увеличении давления на ∂P, когда температура T остается постоянной. Величина же ∂V в числителе означает приращение того же объема при повышении температуры на ∂T при условии, что постоянным остается давление. Таким образом, речь идет о совершенно различных приращениях объема, ввиду чего и нельзя сокращать на ∂V. Но формула (8.4) показывает, что формально можно производить такое «сокращение» при условии, что оно сопровождается изменением знака рассматриваемого выражения. Это дает удобное правило для запоминания тождества (8.4).

Соотношение (8.3) напоминает правило дифференцирования функции от функции. Оно отличается от этого правила знаком минус в правой части. Это по-прежнему объясняется тем, что величины ∂V в знаменателе и числителе соотношения (8.3) имеют разный смысл, указанный выше.

4. Тождество (8.3) или (8.4) позволяет установить связь между коэффициентом теплового расширения, термическим коэффициентом давления и модулем всестороннего сжатия физически однородного и изотропного вещества.

Коэффициентом теплового расширения α называется отношение приращения объема тела при нагревании на 1 °C к его объему V_0 при 0 °C при условии, что давление P поддерживается постоянным. Таким образом, по определению можно написать

$$\alpha = \frac{V_{T+1} - V_T}{V_0} \quad (P = \text{const}).$$

Объем, как правило, относительно медленно изменяется с температурой. Поэтому приведенное определение практически не отличается от теоретически более совершенного определения

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{8.5}$$

Термическим коэффициентом давления β называется отношение увеличения давления тела при нагревании на 1 °C к давлению P_0

при 0 °C при условии, что объем тела поддерживается постоянным. Переходя снова от отношения конечных приращений к производным, можем написать

$$\beta = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{8.6}$$

Наконец, *модулем* (точнее, *изотермическим модулем*) *всестороннего сжатия вещества* K называется отношение бесконечно малого приращения давления к вызванному им относительному сжатию вещества при постоянной температуре:

$$K = \partial P : \left(-\frac{\partial V}{V}\right)_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{8.7}$$

Ввиду тождества (8.4) между величинами α, β и K должно существовать соотношение

$$\frac{V_0}{P_0 V}\frac{\alpha K}{\beta} = 1. \tag{8.8}$$

Опыт подтверждает справедливость такого соотношения, а с ним и наличие функциональной связи между величинами P, V и T.

Возьмем для примера ртуть при 0 °C и атмосферном давлении. Коэффициент расширения равен

$$\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ {}^\circ\mathrm{C}^{-1},$$

изотермический модуль всестороннего сжатия

$$K = 2{,}56 \cdot 10^5\ \text{атм}.$$

Следовательно,

$$\beta = \frac{\alpha K}{P_0} = 46\ {}^\circ\mathrm{C}^{-1}.$$

Отсюда следует, что для сохранения постоянным объема ртути при нагревании от 0 до 1 °C требуется увеличение давления приблизительно на 46 атмосфер.

5. Для справедливости тождеств (8.3) и (8.4) совершенно не существенно, какой физический смысл имеют величины P, V и T. Они являются чисто математическими тождествами, выражающими в дифференциальной форме наличие функциональной связи между величинами P, V и T. Каковы бы ни были величины x, y, z, связанные функциональной зависимостью $f(x, y, z) = 0$, между их частными производными существует соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x, \tag{8.9}$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{8.10}$$

Эти математические тождества широко используются в термодинамике.