Третье соотношение Эренфеста получается также из условия непрерывности удельной энтропии, но рассматриваемой как функция v и P. Таким путем находим

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dP}. \tag{120.7}$$

Наконец, четвертое соотношение Эренфеста получается из условия непрерывности удельного объема v, если его рассматривать как функцию T и P. Оно имеет вид

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}. \tag{120.8}$$

Разумеется, производные dv/dT, dv/dP, dP/dT в формулах (120.6), (120.7) и (120.8) берутся вдоль соответствующих кривых равновесия.

Следует, однако, заметить, что приведенная выше классификация Эренфеста фазовых переходов и основанная на ней термодинамическая теория имеют ограниченную область применимости. Классификация предполагает, что вторые производные термодинамического потенциала в точках фазовых превращений остаются *конечными*. А это, как показали экспериментальные и теоретические исследования, по-видимому, не всегда имеет место. Так, в случае перехода вещества из ферромагнитного в парамагнитное состояние или обратно, а также при переходах гелий I $\rightleftarrows$ гелий II теплоемкость c_P, по-видимому, логарифмически стремится к бесконечности, когда температура стремится к соответствующей температуре перехода. А это, как видно из формул (120.3), означает стремление к бесконечности также производной $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$, а с ней и производной $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_P$. Однако к явлениям сверхпроводимости теория Эренфеста, по-видимому, применима.

§ 121. Конвективная устойчивость жидкостей и газов

1. Если жидкость (или газ), помещенная в поле тяжести, нагрета неравномерно, то не при всяком распределении температур она может находиться в механическом равновесии. Вообще говоря, в такой жидкости будет происходить перемешивание (*конвекция*) различно нагретых частей. Для простоты предположим, что температура жидкости меняется только с высотой. Поле тяжести будем считать однородным. Выясним, при каких условиях конвекции не будет. Будем пренебрегать процессами теплопроводности в жидкости. Тогда всякое перемещение элемента жидкости из одного положения в другое может рассматриваться как адиабатический процесс, в котором энтропия не меняется.

2. В состоянии механического равновесия температура T, удельный объем v и давление P жидкости являются функциями только высоты z над земной поверхностью. Пусть dv, dT, dP означают бесконечно малые приращения v, T, P в покоящейся жидкости при изменении высоты на dz. В силу уравнения состояния эти величины связаны соотношением

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \tag{121.1}$$

Допустим теперь, что под действием какого-то бесконечно малого возмущения элемент жидкости переместился вверх на dz. Так как указанное перемещение происходит адиабатически, то для изменения удельного объема жидкости при таком перемещении можно написать

$$dv_{\text{ад}}=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT_{\text{ад}}+\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \tag{121.2}$$

Здесь $dT_{\text{ад}}$ и dP означают приращения температуры и давления внутри рассматриваемого элемента жидкости при адиабатическом поднятии его на высоту dz. (Значок «ад» у dP мы опустили, так как приращение давления в элементе жидкости — такое же, что и приращение давления в окружающей жидкости.) Если $dz>0$, т. е. элемент жидкости сместился действительно вверх, и $dv_{\text{ад}}>dv$, то сместившийся элемент окажется относительно более легким, чем окружающая жидкость. Он будет подниматься еще выше, и равновесие жидкости окажется неустойчивым. В противоположном случае, когда $dv_{\text{ад}}<dv$, давление окружающей жидкости вернет элемент в исходное положение, т. е. равновесие будет устойчивым. Воспользовавшись выражениями (121.1), (121.2) и поделив неравенство на положительную величину dz, условие устойчивости равновесия можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}}<\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dz}. \tag{121.3}$$

Требование $dz>0$, использованное при выводе, теперь можно снять, так как в неравенство (121.3) входят только производные $(dT/dz)_{\text{ад}}$ и dT/dz, значения которых от знака dz не зависят. Для большинства тел коэффициент теплового расширения положителен, и вместо условия (121.3) можно написать более простое условие

$$\frac{dT}{dz}>\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}}. \tag{121.3a}$$

Для тел с отрицательным коэффициентом теплового расширения знак неравенства надо заменить на противоположный. Ниже предполагается, что имеет место первый случай.

3. Таким образом, чем больше температурный градиент dT/dz, тем более затруднена конвекция, тем устойчивее механическое равновесие жидкости. Нижней границей dT/dz, при которой конвекция еще может отсутствовать, является *«адиабатический температурный градиент»* $(dT/dz)_{\text{ад}}$. Для его вычисления замечаем, что при адиабатическом процессе удельная энтропия s не меняется. Рассматривая ее как функцию T и P, можем написать

$$\left(\frac{ds}{dz}\right)_{\text{ад}}=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}}+\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dz}=0.$$

Воспользовавшись термодинамическими соотношениями (120.3) и уравнением гидростатики $dP/dz=-\rho g=-g/v$, получим

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}}=-\frac{gT}{vc_P}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{121.4}$$

4. Для воздуха, если его рассматривать как идеальный газ, объем v пропорционален температуре T (при $P=\text{const}$), а потому $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{v}{T}$. Это дает

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}}=-\frac{g}{c_P}. \tag{121.5}$$

Считая воздух двухатомным газом, имеем по классической теории теплоемкостей $c_P = \frac{7}{2}\frac{R}{\mu}$, где μ — средний молекулярный вес воздуха ($\mu \approx 28{,}8$). Подстановка численных значений дает

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{ад}} = -\frac{2\mu g}{7R} = -9{,}7 \cdot 10^{-5} \quad \text{К/см} \quad \approx -10^{-2} \text{ К/м.}$$

Если температура воздуха повышается с высотой, то атмосфера в механическом отношении устойчива. Но устойчивое равновесие возможно и тогда, когда с высотой температура воздуха понижается. Однако это понижение не может превосходить примерно одного градуса на каждые сто метров высоты.

5. Мы не учитывали влияние водяных паров, всегда имеющихся в атмосфере. Основной интерес представляют случаи, когда температура воздуха значительно ниже температуры кипения воды. При таких условиях количество водяных паров относительно мало. Влияние их на величину адиабатического температурного градиента было бы ничтожно, если бы при адиабатических процессах не происходила конденсация водяного пара. В действительности при адиабатическом поднятии воздух охлаждается, становится насыщенным, а затем пересыщенным. В результате водяные пары конденсируются на ионах, пыли и других центрах конденсации. При этом выделяется теплота парообразования. Это обстоятельство существенно меняет дело.

Рассмотрим какую-либо порцию воздуха, насыщенного водяными парами. Массу воздуха в ней обозначим $m_{\text{в}}$, массу водяного пара $m_{\text{п}}$, массу жидкой воды $m_{\text{ж}}$. При адиабатическом поднятии энтропия рассматриваемой системы меняться не будет:

$$m_{\text{в}} s_{\text{в}} + m_{\text{п}} s_{\text{п}} + m_{\text{ж}} s_{\text{ж}} = \text{const}, \tag{121.6}$$

где $s_{\text{в}}$, $s_{\text{п}}$, $s_{\text{ж}}$ — удельные энтропии воздуха, водяного пара и жидкой воды соответственно. При этом полное количество воды остается постоянным: $m_{\text{п}} + m_{\text{ж}} = \text{const}$, так что $dm_{\text{ж}} = -dm_{\text{п}}$. Массу жидкой воды мы должны положить равной нулю, если в рассматриваемом состоянии вся вода существует в виде насыщенного водяного пара. Но, конечно, величина $dm_{\text{ж}}$ должна считаться отличной от нуля, так как при поднятии вверх водяные пары конденсируются в жидкие капли. Имея это в виду, из условия (121.6) получим

$$m_{\text{в}}\, ds_{\text{в}} + m_{\text{п}}\, ds_{\text{п}} + (s_{\text{п}} - s_{\text{ж}})\, dm_{\text{п}} = 0.$$

Разность удельных энтропий выразим через удельную теплоту испарения $q = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}})$. Масса пара $m_{\text{п}}$ в рассматриваемой системе зависит только от температуры T, так что $dm_{\text{п}} = \frac{dm_{\text{п}}}{dT} dT$. Для дифференциала удельной энтропии воздуха $ds_{\text{в}}$ с учетом, что воздух может считаться идеальным газом, получим такое же выражение, как и в случае сухого воздуха:

$$ds_{\text{в}} = \frac{c_{P\text{в}}}{T}\, dT - \frac{v_{\text{в}}}{T}\, dP_{\text{в}}.$$

То же можно написать и для водяного пара. Однако надо учесть, что давление насыщенного пара зависит только от температуры, а потому

$$ds_{\text{п}} = \left[\frac{c_{P\text{п}}}{T} - \frac{v_{\text{п}}}{T}\frac{dP_{\text{п}}}{dT}\right] dT.$$

Наконец, применим к воздуху уравнение гидростатики: $dP_{\text{в}} = -\rho_{\text{в}} g\, dz = -\frac{g}{v_{\text{в}}}\, dz$. С учетом всего этого получим

$$\left[c_{P\text{в}} + \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{в}}}\left(c_{P\text{п}} - v_{\text{п}}\frac{dP_{\text{п}}}{dT} + \frac{q}{m_{\text{п}}}\frac{dm_{\text{п}}}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

В этом соотношении $m_в$ и $m_п$, очевидно, можно заменить на плотности воздуха и водяного пара $\rho_в$ и $\rho_п$. Из уравнения Клапейрона $\rho = \mu P/RT$, а потому

$$\frac{m_п}{m_в} = \frac{\mu_п P_п}{\mu_в P_в},$$

$$\frac{1}{m_п}\frac{dm_п}{dT} = \frac{1}{\rho_п}\frac{d\rho_п}{dT} = \frac{T}{P_п}\frac{d}{dT}\left(\frac{P_п}{T}\right) = \frac{1}{P_п}\frac{dP_п}{dT} - \frac{1}{T}.$$

Выполнив соответствующую подстановку, получим

$$\left[c_{P_в} + \frac{\mu_п P_п}{\mu_в P_в}\left(c_{P_п} - v_п \frac{dP_п}{dT} - \frac{q}{T} + \frac{q}{P_п}\frac{dP_п}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dz} = -g.$$

Наконец, воспользуемся уравнением Клапейрона — Клаузиуса в упрощенном виде:

$$\frac{dP_п}{dT} = \frac{q}{Tv_п}.$$

В результате найдем

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ад} = -\frac{g}{c_{P_в}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mu_п P_п}{\mu_в P_в c_{P_в}}\left[c_{P_п} - \frac{2q}{T} + \frac{\mu_п}{R}\left(\frac{q}{T}\right)^2\right]}. \qquad (121.7)$$

В окончательной формуле (121.7) мы ввели у температурного градиента индекс «ад», опущенный в промежуточных расчетах. Удельные теплоемкости воздуха и водяного пара вычислим по классической теории, считая воздух двух-, а водяной пар — трехатомным газами. Тогда

$$c_{P_в} = \frac{7R}{2\mu_в}, \quad c_{P_п} = \frac{4R}{\mu_п}.$$

Учтем далее, что множитель $-g/c_{P_в}$ дает адиабатический градиент температуры для сухого воздуха, который мы обозначим посредством $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ад,\ сух}$. Тогда формула (121.7) представится в виде

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{ад} = f \cdot \left(\frac{dT}{dz}\right)_{ад,\ сух.}, \qquad (121.8)$$

где коэффициент f определяется выражением

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{8}{7}\frac{P_п}{P_в}\left[1 - \frac{q\mu_п}{2\,RT} + \left(\frac{q\mu_п}{2RT}\right)^2\right]. \qquad (121.9)$$

Теми же формулами можно пользоваться и в тех случаях, когда при охлаждении водяные пары не конденсируются, а превращаются в лед. Только в этих случаях под q следует понимать теплоту возгонки, равную сумме теплот парообразования и плавления.

6. В табл. 12 приведены вычисленные значения коэффициента f при различных температурах для двух значений полного давления: $P_в + P_п = 760$ мм рт. ст. и $P_в + P_п = 380$ мм рт. ст. (высота над уровнем моря $\sim 5{,}5$ км, если атмосферу Земли считать изотермической при $t = 0$ °C). Из таблицы видно, насколько существенно влияние влажности, если адиабатические процессы в атмосфере сопровождаются конденсацией или замерзанием водяных паров.

Таблица показывает, что в случае «влажной» адиабаты адиабатическое охлаждение воздуха с высотой происходит в 2—3 раза медленнее, чем в случае «сухой» адиабаты. С этим связано возникновение *фёна*, т. е. сухого и теплого ветра, дующего с гор. В СССР фёны наиболее распространены на Кавказе и

Таблица 12

$P_в + P_п = 760$ мм рт. ст.		$P_в + P_п = 760$ мм рт. ст		$P_в + P_п = 380$ мм рт. ст.	
Температура	f	Температура	f	Температура	f
—30 °C	0,94	10	0,47	—30 °C	0,88
—25	0,91	15	0,40	—25	0,83
—20	0,86	20	0,33	—20	0,76
—15	0,81	25	0,28	—15	0,68
—10	0,74	30	0,23	—10	0,57
—5	0,65	40	0,16	—5	0,47
0	0,62	50	0,10	0	0,41
5	0,54				

в Средней Азии. Допустим, что насыщенная водяными парами масса воздуха переваливает через горный хребет. При поднятии воздух охлаждается по «влажной» адиабате, т. е. сравнительно медленно, ибо по мере поднятия конденсация паров все время увеличивается, а выделяющееся при этом скрытое тепло замедляет охлаждение. Отдельные капли воды настолько увеличиваются, что начинают падать на поверхность Земли в виде дождя. В результате масса воздуха, перевалившая через хребет, оказывается обедненной водой. При опускании в долину она адиабатически нагревается, причем это нагревание сначала идет опять по «влажной» адиабате, т. е. медленно, так как значительная часть тепла затрачивается на испарение еще существующих облаков. Но как только облака испарятся, дальнейшее нагревание воздуха начнет происходить по «сухой» адиабате, т. е. быстро. Обедненный влагой воздух спускается в долину значительно нагретым. Таким образом, большие горные цепи могут становиться как бы разделами погоды. Области восходящих влажных потоков воздуха являются дождливыми. Места же сзади горных хребтов, куда воздух поступает значительно обедненным влагой и нагретым из-за адиабатического сжатия, являются сухими и бедными дождями. Примером может служить западный берег Южной Америки, где преобладают преимущественно западные ветры, обогащенные влагой, поскольку они дуют с Тихого океана. Узкая полоса, лежащая к западу от Кордильер, исключительно богата дождями, в то время как местность по другую сторону этого горного хребта напоминает пустыню.