

А. И. ВЕЙНИК

ТЕРМОДИНАМИКА

Минск • 1991

А. И. ВЕЙНИК

ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО МИНИСТЕРСТВА ВЫСШЕГО, СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛОРУССКОЙ ССР

МИНСК 1961

В книге в доступной форме излагаются основы общей термодинамики, которая впервые органически объединяет в себе классическую термодинамику, термодинамику необратимых процессов, теорию теплопроводности, тепло- и массообмен и т. д. По сути дела эта объединенная термодинамика представляет собой единую теорию переноса.

Автором открыты и описаны новые законы и эффекты переноса, которые обнаруживаются при общем макрофизическом рассмотрении явлений различного рода — термических, механических, химических, фильтрационных, электрических, магнитных и др.

Классическая термодинамика и термодинамика необратимых процессов существенно переработаны. В классическую термодинамику с самого начала введены идеи переноса. На основе идей термостатики устранены элементы формализма, характерные для аппарата современной термодинамики необратимых процессов.

Книга рассчитана на студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников.

BEPE

ПРЕДИСЛОВИЕ

Классическую термодинамику издавна называют королевой наук. Это замечательная научная система, детали которой ни по красоте, ни по блестящей законченности не уступают всей системе в целом.

Но классическая термодинамика не знакома со временем и пространством: она признает только такие понятия, как покой (равновесие), для которого не существует времени, и однородность, для которой безразлична протяженность в пространстве. Поэтому инженеру, сильно стесненному рамками пространства и времени, пришлось из уважения к «королевскому сану» классической термодинамики «придумать» много дополнительных дисциплин (теорию теплопроводности, теорию теплообмена, термодинамику необратимых процессов, тепло- и массообмен и т. д.), которые призваны выполнять практические функции. Эти дисциплины по праву должны находиться на одном пьедестале с классической термодинамикой, но, к сожалению, все они существуют отдельно, и всякому, начинающему их изучать, приходится проделывать огромную умственную работу, чтобы отсеять второстепенное, выделить общее и мысленно связать разрозненные части в одно целое.

Побуждаемый единственным желанием облегчить труд начинающего, автор решил красоту отдельной части принести в жертву красоте целого и попытался в книге органически объединить упомянутые дисциплины. Автор добросовестно проделал всю ту работу, которую, по его мнению, проделывает каждый начинающий, чтобы систематизировать в своей голове имеющиеся разрозненные сведения.

Автор поставил себе целью недоступные для понимания вопросы изложить предельно просто и ясно. Поэтому, если ему приходилось выбирать между строгостью и наглядностью изложения, он всегда отдавал предпочтение наглядности. В тех случаях, когда возникала потребность сделать дополнительные пояснения и комментарии, они были сделаны и набраны в книге петитом.

Автор заранее благодарит всех, кто пришлет свои отзывы и критические замечания для улучшения книги (Минск, 30, Кирова, 51, кв. 26).

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика изучает процессы взаимного превращения различных форм движения материи (слово термодинамика происходит от двух греческих слов: thermé — теплота, жар и dynamikos — относящийся к силе, силовой). В основе термодинамики лежит небольшое число весьма общих фундаментальных опытных фактов и понятий, из которых вытекают все остальные знания о свойствах тел природы.

Термодинамику можно подразделить на *термостатику*, *термокинетiku* и *собственно термодинамику*.

В *термостатике* (по-гречески statos — стоящий) рассматриваются *равновесные состояния* (*состояния покоя*) термодинамической системы (тела). Такие состояния возникают при покое определенного субстрата обмена, который называется обобщенным зарядом (электрический заряд, масса, объем и т. п.).

Термокинетика (по гречески kinetikos — относящийся к движению) изучает *стационарные* (не зависящие от времени) процессы переноса обобщенного заряда. Эти процессы в известных условиях сопровождаются взаимными превращениями различных форм движения материи.

В *собственно термодинамике* исследуются *нестационарные* (изменяющиеся со временем) процессы переноса обобщенного заряда. Сюда же относится теория теплового двигателя, в котором происходят превращения термической формы движения материи в механическую. Именно поэтому в названии науки были объединены два греческих слова, одно из которых относится к тепловым взаимодействиям (теплота), а второе — к механическим (относящийся к силе, силовой).

Различают термодинамику *феноменологическую* и *статистическую*. Феноменологическая термодинамика оперирует понятиями макрофизической природы (такими, как температура, давление и т. п., которые могут быть непосредственно измерены или вычислены с помощью измеренных величин) и не рассматривает внутреннего молекулярного строения тел. Ста-

тистическая термодинамика, наоборот, оперирует понятиями микрофизической природы (число молекул, их масса и кинетическая энергия и т. п.), основанными на известных представлениях о молекулярном или атомном строении тела.

В настоящей книге излагается феноменологическая термодинамика. Рассмотрение лишь макрофизических понятий, характеризующих суммарные эффекты, безотносительно к микрофизическим процессам, которые лежат в их основе, закономерно всегда, если только изучаемые объемы вещества еще достаточно велики по сравнению с размерами элементарных частиц и расстояниями между ними. В этих условиях тело допустимо рассматривать не как совокупность отдельных элементарных частиц, а как непрерывную среду. Знания, полученные при таком рассмотрении явлений, оказываются не зависящими от наших представлений о микрофизической структуре материи. Это является важным преимуществом макрофизического метода.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ТЕРМОСТАТИКА

В данном разделе рассматриваются покой обобщенного заряда и свойства, которые придает телам покоящийся заряд. Для определения состояния покоя не требуется знания координат и времени.

. Основу раздела составляют следующие фундаментальные опытные факты.

Закон сохранения энергии при взаимных превращениях различных форм движения материи. На него в той или иной степени опирается все современное естествознание, поэтому он не является специфическим для термодинамики.

Существование единой формы выражения обобщенной работы для различных явлений (в виде произведения обобщенной силы на изменение обобщенного заряда). Уравнение закона сохранения записывается через обобщенные работы. Это характерная черта термодинамики.

Обобщенные заряды в совокупности однозначно определяют состояние системы (и в том числе обобщенные силы). Использование связей между параметрами и функциями состояния, выраженных с помощью уравнений состояния, является самой важной и самой характерной чертой всей термодинамики.

Кроме того, устанавливаются понятия равновесной системы, однородной системы, емкости системы и т. д. В заключение изучаются свойства цепи, состоящей из нескольких систем. Этот вопрос перекликается с содержанием второго раздела.

Понятия термостатики органически увязаны с идеями переноса обобщенного заряда.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

1. Формы движения материи

Всем телам природы присущи определенные *формы движения материи*. Различают термическую, механическую, электрическую, магнитную, химическую, биологическую и многие другие формы движения материи.

В зависимости от размеров материальных тел, участвующих в движении, можно различать *макродвижение* (связанное с движением макрочастиц) и *микродвижение* (связанное с движением микрочастиц). Самой распространенной (универсальной) формой макродвижения является перемещение тел в пространстве, одной из самых универсальных форм микродвижения является термическая форма.

Методами термодинамики изучаются те свойства тел природы, которые раскрываются в процессах преобразования всех различных форм движения. При этом особенностью феноменологической термодинамики, как уже отмечалось, является то, что она совершенно не интересуется микрофизической природой этих форм движения, точно так же, как и микрофизической структурой изучаемых тел. Иными словами, для феноменологической термодинамики безразлично, какие элементарные частицы (молекулы, атомы, электроны, протоны и т. д.) участвуют в рассматриваемых формах движения, обуславливающих появление соответствующих свойств материи. Для нее важно лишь то, что все эти формы движения существуют и могут быть оценены с количественной стороны с помощью понятий макрофизической природы.

2. Энергия

Количественной мерой выражения различных форм движения материи является *энергия*. Это понятие в равной мере

применимо для количественной оценки любой формы движения.

Существует только изложенное здесь понимание термина энергия. В соответствии с этим неправильно говорить «тепловая энергия», «электрическая энергия», «механическая энергия» и т. п., так как в действительности есть только одна энергия, являющаяся количественной мерой выражения всех различных форм движения материи.

Равным образом следует говорить не о превращении энергии, а о превращении форм движения материи. При взаимных преобразованиях различных форм движения материи постоянной остается энергия. Отсюда ясно, что соответствующий закон правильно называть не законом сохранения и превращения энергии, а *законом сохранения энергии при взаимных превращениях различных форм движения материи* (коротко — *закон сохранения энергии*).

3. Формулировка основного закона

Закон сохранения энергии формулируется следующим образом:

Любая форма движения способна и вынуждена при определенных для каждого случая условиях превращаться, прямо или косвенно, в любую другую форму движения.

Это наиболее полное и глубокое определение сущности закона сохранения энергии. В нем непосредственно выражено то, что всего важнее в законе сохранения энергии, — *неограниченная возможность* (и необходимость) взаимных превращений различных форм движения материи, а следовательно, и *сохраняемость* энергии (движения) при всех превращениях. Сохраняемость движения в формулировке закона непосредственно не оговаривается. Однако совершенно ясно, что при отсутствии сохраняемости рано или поздно была бы утрачена и способность к превращениям, а это запрещается формулировкой закона.

В дальнейшем абсолютный закон природы — закон сохранения энергии при взаимных превращениях различных форм движения материи — будет именоваться также *основным законом термодинамики*, или просто *основным законом*.

4. Система

В любом явлении природы участвует множество различных тел; принципиально говоря, явления надо мыслить вообще как неограниченные в пространстве, ибо все они взаимно обусловлены и так или иначе между собой связаны. Из всего множества тел, участвующих в явлении, при термодинамическом изучении в качестве объекта исследования выделяется (в со-

ответствии с конкретной задачей исследования) та или иная группа тел, или единичное тело, или даже отдельные части тела. Область, выделенная в качестве объекта исследования, называется *термодинамической системой*, или просто *системой*. Иногда термодинамическую систему называют *термодинамическим телом*, или просто *телом*.

Примером термодинамической системы может служить газ, находящийся в цилиндре с поршнем.

5. Окружающая среда

Особенность термодинамического исследования заключается в том, что подробному анализу подвергается только поведение системы. Все остальные тела объединяются в понятие *окружающей среды* и рассматриваются в такой мере, в какой они взаимодействуют с системой и влияют на ее свойства.

В предыдущем примере (цилиндр с поршнем) к окружающей среде следует отнести стенки цилиндра и поршня, окружающий их воздух, стены помещения, в котором находится цилиндр с поршнем, и т. д.

6. Контрольная поверхность

Поверхность, которая отделяет систему от окружающей среды и на которой совершается взаимодействие системы с окружающей средой, называется *контрольной поверхностью*.

В случае газа в качестве контрольной поверхности следует рассматривать внутренние поверхности цилиндра и поршня, соприкасающиеся с газом.

7. Внутренняя энергия

Все тела природы, которые отделены от окружающей среды контрольной поверхностью и составляют систему, располагают определенными формами движения материи и, следовательно, имеют определенную энергию. Эту энергию системы в термодинамике принято называть *внутренней*.

Окружающая среда также обладает определенной энергией. Энергия окружающей среды по отношению к системе является внешней. Вместе с тем по отношению к самой окружающей среде ее по аналогии можно назвать внутренней энергией окружающей среды. Однако в термодинамике используется в основном только термин внутренняя энергия системы.

Внутренняя энергия системы обычно измеряется в больших калориях (килокалориях, сокращенно — *ккал*) или (ре-

же) в килограммометрах ($\kappa\Gamma\text{м}$)¹ и обозначается буквой U . Экспериментально установлено, что

$$1 \text{ ккал} = 427 \text{ к}\Gamma\text{м}.$$

Для термодинамики принципиальное значение имеет проблема количественного определения величины U внутренней энергии системы. Весьма существенно, что эта проблема может быть решена без изучения микрофизической сущности различных форм движения материи, которыми обусловлена энергия системы, т. е. без привлечения различных гипотез о микрофизическом строении вещества.

Поставленная проблема распадается на две части, из которых первая относится к определению абсолютного значения внутренней энергии и вторая — к определению изменения внутренней энергии (т. е. разности ее значений в начале и конце взаимодействия системы с окружающей средой). Абсолютное значение внутренней энергии системы найти довольно трудно. Однако для технических приложений важно знать лишь изменение внутренней энергии, которое легко определяется на основе количественного анализа характера взаимодействия системы и окружающей среды.

8. Внешне изолированная система

Система всегда находится во взаимодействии с окружающей средой. Однако, как показывает опыт, взаимодействия могут быть весьма различными по интенсивности. Во многих случаях можно влиять на интенсивность взаимодействий, усиливая или неограниченно ослабляя их по произволу.

Например, заметного ослабления теплового взаимодействия системы и окружающей среды можно достичь, если в качестве изолятора для системы использовать такие плохие проводники тепла, как шерсть, асбест, пеноматериалы и т. п. Электрические взаимодействия ослабляются, если в качестве изолятора применять фарфор, текстолит и т. д.

Развивая идею о возможности неограниченного ослабления взаимодействий системы с окружающей средой (как результат, непосредственно вытекающий из опыта), можно прийти к понятию *внешне изолированной системы*, т. е. системы, не взаимодействующей с окружающей средой. У внешне изолированной системы контрольная поверхность обладает свойством абсолютной непроницаемости по отношению к взаимодействиям любого вида.

Внешне изолированная система, как и другие «предельные» понятия физики (например, идеальный газ, идеальный

¹ Обозначение $\kappa\Gamma$ применяется согласно ОСТ 6052 (1934 г.) для того, чтобы отличать килограмм-силу ($\kappa\Gamma$) от килограмма-массы ($\kappa\text{г}$).

проводник электричества, идеальный электрический изолятор), представляет собой абстракцию. Подобного рода абстракции имеют в своей основе огромный экспериментальный материал и являются результатом правильного научного осмысления опыта. Поэтому они чрезвычайно широко и плодотворно используются в технической практике.

9. Внутренняя энергия изолированной системы

Применительно к внешне изолированной системе основной закон термодинамики (закон сохранения энергии) означает, что внутренняя энергия системы остается неизменной при любых взаимодействиях, происходящих в системе. Иными словами, внутри системы возможны любые взаимные преобразования различных форм движения материи, однако общая энергия системы от этого не изменяется. Изменение энергии системы, а следовательно, и энергии окружающей среды имеет место только при том условии, если внешняя изоляция системы будет нарушена.

С помощью понятия внутренней энергии уравнение основного закона для изолированной системы можно записать следующим образом:

$$dU = 0, \quad (1)$$

или

$$U = \text{const}, \quad (2)$$

где dU — элементарное (бесконечно малое) изменение внутренней энергии системы;

U — внутренняя энергия системы.

Как видим, изменение внутренней энергии изолированной системы равно нулю, т. е. внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной.

10. Род взаимодействия

Если система не изолирована, то между нею и окружающей средой происходит взаимодействие. *Род взаимодействия* зависит от свойств (структуры) системы и конкретных условий, в которые она поставлена. Различают взаимодействия термические, механические, электрические, магнитные, химические и т. п. Таким образом, каждой форме движения материи отвечает свой род взаимодействия между системой и окружающей средой.

11. Внешние степени свободы системы

Предположим, что с изолированной вначале системы снята внешняя изоляция определенного рода (т. е. системе предоставлена возможность участвовать во взаимодействии соот-

ветствующего рода). В таком случае можно говорить, что системе сообщена одна *внешняя степень свободы*.

Например, если с системы снять внешнюю термическую изоляцию и дать ей возможность участвовать в термическом взаимодействии, то система будет обладать одной внешней (термической) степенью свободы.

12. Обобщенная работа

Анализ показывает, что для каждого рода взаимодействия может быть найдена своя определенная количественная мера, которую целесообразно назвать *обобщенной работой*. Именно эта количественная мера должна сопоставляться с изменением внутренней энергии системы.

Первоначально количественная мера взаимодействия была установлена для перемещения в пространстве. Эта количественная мера получила название *работы*. Впоследствии соответствующие количественные меры взаимодействий были найдены для всех известных явлений — тепловых, химических, электрических, магнитных и т. д. Эти количественные меры получили название количества теплоты, работы «химических сил», работы «электрических сил» и т. п.

Каждое из перечисленных названий носит на себе следы той науки, в пределах которой оно возникло. В настоящей книге для количественной меры взаимодействия системы и окружающей среды принято единое название, а именно — *обобщенная работа*. В соответствии с этим для отдельных родов взаимодействий могут употребляться следующие выражения: «механическая работа», «термическая работа», «химическая работа», «электрическая работа» и т. п., или работа «механических сил», работа «термических сил», работа «химических сил», работа «электрических сил» и т. д.

Обобщенная работа в общем случае обозначается через Q ; элементарная (бесконечно малая) обобщенная работа — через dQ . Обобщенная работа, как и внутренняя энергия, обычно измеряется в килокалориях (*ккал*) или килограммометрах (*кГм*).

13. Система с одной внешней степенью свободы

Если система обладает одной внешней степенью свободы, то при этом любые изменения внутренней энергии системы (а равно и окружающей среды) будут сопровождаться только совершением соответствующей обобщенной работы системы над окружающей средой или окружающей среды над системой. Иначе говоря, воздействие извне на систему может происходить только в форме обобщенной работы соответствующего рода.

Например, если система обладает термической внешней степенью свободы, то взаимодействие может происходить только в форме термической работы, которую совершает система над окружающей средой, либо окружающая среда над системой. В обычных житейских терминах (которые в свете изложенного являются неправильными) это означает, что с системы снята термическая изоляция и возможен только «переход» тепла из системы в окружающую среду или из окружающей среды в систему. Именно за счет этого «перехода» («отвода» или «подвода») тепла и происходит изменение внутренней энергии системы.

Для системы с одной внешней степенью свободы уравнение основного закона принимает вид

$$dU = dQ. \quad (3)$$

Элементарное изменение внутренней энергии системы равно элементарной обобщенной работе определенного рода. Предполагается, что внутренняя энергия и обобщенная работа измеряются в одних и тех же единицах.

14. Система с n внешними степенями свободы

В общем случае система может обладать несколькими внешними степенями свободы, что зависит от свойств системы и условий ее взаимодействия с окружающей средой. Очевидно, суммарное изменение внутренней энергии системы должно, согласно основному закону, строго соответствовать сумме всех обобщенных работ.

Для системы, обладающей n внешними степенями свободы, уравнение основного закона записывается следующим образом:

$$dU = dQ_1 + dQ_2 + \dots + dQ_n, \quad (4)$$

или

$$dU = \sum_{i=1}^{i=n} dQ_i.$$

Элементарное изменение внутренней энергии системы равно сумме элементарных обобщенных работ различного рода. Здесь также все величины имеют одинаковые размерности.

§ 2. ОБОБЩЕННЫЕ ЗАРЯД И СИЛА

1. Форма применения основного закона

В термодинамике закон сохранения энергии (основной закон) применяется в очень своеобразной форме, характерной именно для нее: для всех самых разнородных по свой физи-

ческой сути взаимодействий системы и окружающей среды — механических, тепловых, химических, электрических, магнитных и т. д. — дается *единая форма* аналитического выражения обобщенной работы. Только благодаря этому оказывается возможным в рамках термодинамики исследовать с помощью одинаково простых приемов всю совокупность перечисленных разнородных явлений.

Рассмотрим вопрос о форме выражения обобщенной работы различного рода на примерах конкретных явлений, а затем сделаем необходимые обобщения.

2. Явления перемещения в пространстве

В ходе развития науки о природе в первую очередь соответствующее выражение для обобщенной работы было установлено применительно к наиболее простой форме движения — *перемещению в пространстве*. Затем это выражение было распространено на другие формы движения материи.

В случае перемещения, происходящего под действием внешней силы, элементарная (бесконечно малая) *работа перемещения* (*работа «перемещающих сил»*) dL выражается в виде произведения силы X на элементарный (бесконечно малый) пройденный путь dx , т. е.

$$dL = Xdx \text{ кгм.} \quad (5)$$

Здесь сила X измеряется в килограммах (кг), пройденный путь dx — в метрах (м), работа перемещения dL — в килограммометрах (кгм).

Заметим, что в зачаточном виде такая форма выражения работы перемещения содержится уже в законе рычага Архимеда (287—212 гг. до н. э.): законом Архимеда по существу утверждается постоянство произведения силы на перемещение точки приложения этой силы, т. е. постоянство работы (золотое правило механики).

Для обозначения работы здесь (так же, как и в некоторых других случаях) использована буква L . Конкретная работа L отличается от обобщенной работы Q своим знаком, т. е.

$$dQ = -dL,$$

или

$$Q = -L.$$

Этот вопрос подробно рассматривается ниже, где устанавливается общее правило знаков.

3. Явления вращения

Значительно позднее золотое правило механики было распространено Леонардо да Винчи (1452—1519 гг.) на враща-

тельное движение (ворот). При этом *работа вращения* (*работа «вращающих сил»*) получает вид произведения момента силы относительно оси вращения на угол поворота. Обозначив момент силы через M , а элементарный (бесконечно малый) угол поворота через $d\varphi$, для элементарной (бесконечно малой) работы вращения получим выражение

$$dL = M d\varphi \text{ кгм}, \quad (6)$$

где момент силы M измеряется в килограммометрах (кгм), угол поворота $d\varphi$ — в радианах (1) и работа вращения dL — в килограммометрах (кгм).

Выведем выражение (6) из формулы (5). Для этого напомним, что момент силы M относительно некоторой оси вращения равен произведению силы X на кратчайшее расстояние r между точкой приложения силы и осью вращения, т. е.

$$M = Xr \text{ кгм}.$$

Угол измеряется в радианах и выражается через отношение длины x дуги окружности к радиусу r . Имеем

$$\varphi = \frac{x}{r}.$$

Таким образом, угол, выраженный в радианах, является величиной безразмерной (определяется числом без указания размерности). Один радиан соответствует углу, длина дуги которого равна радиусу. Один оборот ворота соответствует 2π радиан, $1 \text{ радиан} = \frac{360^\circ}{2\pi} = 57^\circ 14' 44''$.

Элементарный (бесконечно малый) угол поворота, выраженный в радианах.

$$d\varphi = \frac{dx}{r}.$$

Следовательно, для случая вращательного движения из исходной формулы (5) находим

$$dL = Xdx = Xr \frac{dx}{r} = Md\varphi.$$

Именно в таком виде записано выражение (6) для работы вращения.

4. Кинетические явления перемещения

Если система обладает массой m и перемещается в пространстве со скоростью w , то так называемая кинетическая энергия перемещения системы может быть найдена с помощью хорошо известного из физики выражения

$$\frac{mw^2}{2}.$$

Используя принятое выше обозначение для работы, можем записать

$$dL = d\left(\frac{mw^2}{2}\right).$$

Работа «кинетических сил» перемещения (или «кинетическая работа» перемещения) равна изменению так называемой кинетической энергии системы.

Пренебрежем релятивистским изменением массы со скоростью (согласно теории относительности Эйнштейна масса тел зависит от их скорости и при скоростях, близких к скорости света, изменения массы со скоростью становятся весьма значительными). При этом (масса m постоянна)

$$dL = md \left(\frac{\omega^2}{2} \right) m \omega d\omega = \omega d(m\omega),$$

или

$$dL = \omega dK, \quad (7)$$

где

$$dK = d(m\omega).$$

Величина $K = m\omega$ называется количеством движения системы. Работа кинетических сил dL измеряется в килограммометрах (кГм), скорость ω — в м/сек, количество движения системы K — в кГсек.

Заметим, что величину $\frac{m\omega^2}{2}$, как, впрочем, и некоторые другие обобщенные работы различного рода, ранее по примеру Гельмгольца называли «живой силой». Затем по предложению Вильяма Томсона (лорда Кельвина) эту величину стали именовать «кинетической энергией». В настоящей книге в соответствии с принятой терминологией за выражением ωdK закрепляется название работы «кинетических сил», или «кинетической работы».

5. Кинетические явления вращения

Вращающаяся система обладает так называемой кинетической энергией вращения. Эта энергия определяется по известной формуле

$$\frac{I \omega^2}{2},$$

где I — момент инерции системы, кГм сек²;

ω — угловая скорость вращения системы, 1/сек.

В соответствии с этим работа «кинетических сил» вращения, или «кинетическая работа» вращения (релятивистскими изменениями массы со скоростью пренебрегаем),

$$dL = d \left(\frac{I \omega^2}{2} \right),$$

или

$$dL = \omega dM, \quad (8)$$

где M — момент количества движения системы относительно оси вращения ($\kappa\Gamma\text{м сек}$);

$$M = I\omega.$$

Напомним, что так называемая кинетическая энергия вращения находится путем суммирования кинетических энергий $\frac{m_i \omega_i^2}{2}$ всех частиц системы, обладающих массой m_i и скоростью ω_i . Скорость каждой частицы находится по формуле

$$m_i = \omega r_i,$$

где ω — угловая скорость вращения, общая для всех частиц системы;

r_i — расстояние от рассматриваемой частицы до оси вращения.

Суммирование дает

$$\sum \frac{m_i \omega_i^2}{2} = \sum \frac{m_i \omega^2 r_i^2}{2} = \frac{\omega^2}{2} \sum m_i r_i^2 = \frac{I \omega^2}{2},$$

где

$$I = \sum m_i r_i^2.$$

Для цилиндра, вращающегося относительно своей оси, момент инерции

$$I = \frac{1}{2} m r^2,$$

для шара, вращающегося относительно оси, которая проходит через его центр,

$$I = \frac{2}{5} m r^2,$$

где r — радиус цилиндра и шара.

6. Инерционные явления перемещения

Движение системы с переменной скоростью (т. е. при наличии ускорения) сопровождается возникновением инерционных сил.

Работа внешних сил, преодолевающих силы инерции (*работа «инерционных сил» перемещения*, или *«инерционная работа» перемещения*), находится из выражения

$$dL = m a dx,$$

или

$$dL = Y dx \quad \kappa\Gamma\text{м}, \quad (9)$$

где Y — сила инерции, $\kappa\Gamma$;

$$Y = m a;$$

m — масса системы, $\kappa\Gamma \text{ сек}^2/\text{м}$;

a — ускорение системы, $\text{м}/\text{сек}^2$;

dx — элементарное (бесконечно малое) перемещение системы, м .

Заметим, что выражение (7), характеризующее работу кинетических сил через скорость ω и количество движения K системы, тождественно выражению (9), определяющему работу инерционных сил через силу Y инерции и перемещение x системы. Оба соотношения определяют две стороны одного и того же явления. В первом случае работа выражается через свойства системы (скорость и количество движения), во втором — через свойства окружающей среды (действующая сила и перемещение). Иными словами, в первом случае определяется внутренний эффект, связанный с изменением скорости системы (изменяется так называемая кинетическая энергия), во втором — внешний эффект (совершается работа).

Формула (9) легко преобразуется в формулу (7). Имеем

$$dL = m a dx = m \frac{d\omega}{d\tau} dx = m \frac{dx}{d\tau} d\omega = \omega d(m\omega).$$

Здесь использованы подстановки:

$$a = \frac{d\omega}{d\tau} \quad \text{и} \quad \omega = \frac{dx}{d\tau},$$

где τ — время.

7. Инерционные явления вращения

Изменение скорости вращения системы также сопровождается возникновением сил инерции. При этом *работа «инерционных сил» вращения («инерционная работа» вращения)* находится по формуле

$$dL = I \varepsilon d\varphi,$$

или,

$$dL = M d\varphi \quad \kappa \Gamma \text{м}, \quad (10)$$

где M — момент силы инерции, $\kappa \Gamma \text{м}$;

$$M = I \varepsilon.$$

I — момент инерции, $\kappa \Gamma \text{м сек}^2$;

ε — угловое ускорение вращающейся системы, $1/\text{сек}^2$;

$d\varphi$ — элементарный угол поворота системы (I).

Как и в случае поступательного движения, формула (10) может быть преобразована в формулу (8). Находим

$$dL = I \varepsilon d\varphi = I \frac{d\omega}{d\tau} d\varphi = I \frac{d\varphi}{d\tau} d\omega = \omega d(I\omega),$$

где

$$\varepsilon = \frac{d\omega}{d\tau}; \quad \omega = \frac{d\varphi}{d\tau};$$

ω — угловая скорость;

τ — время.

8. Гравитационные явления

Перемещение системы в поле сил тяжести (в гравитационном поле) сопровождается совершением *работы «грави-*

тационных сил», или «гравитационной работы». Гравитационная работа определяется из выражения

$$dL = mgdh,$$

или

$$dL = Gdh \text{ кгм}, \quad (11)$$

где

$$G = mg;$$

m — масса тела, $\text{кг сек}^2/\text{м}$;

g — ускорение силы тяжести ($g = 9,81 \text{ м/сек}^2$);

dh — элементарное перемещение системы по вертикали, м ;

G — вес тела, кг .

9. Явления растяжения и сжатия

Растяжение и сжатие тел сопровождается совершением соответствующей работы деформации («работа растяжения», или работа «растягивающих сил»; «работа сжатия», или работа «сжимающих сил»). Работа растяжения или сжатия тела (системы) находится по формуле

$$dL = X dx \text{ кгм}, \quad (12)$$

где X — сила, деформирующая систему, кг ;

dx — элементарная деформация системы, м .

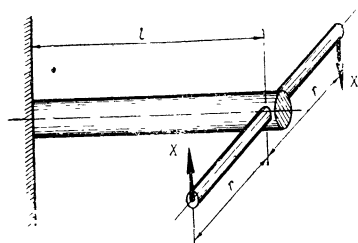
10. Явления кручения и изгиба

Рассмотрим явления кручения и изгиба стержня длиной l . При закручивании стержня моментом силы M на угол $d\varphi$ работа сил кручения (фиг. 1)

$$dL = Md\varphi \text{ кгм}, \quad (13)$$

где

$$M = 2Xr.$$



Фиг. 1. Схема закручивания стержня моментом силы M .

Момент силы M кручения измеряется в кгм , угол φ закручивания системы — в радианах (I).

В рассматриваемом случае на стержень действуют симметрично две силы X (пара сил). Именно поэтому момент

силы определяется в виде суммы

$$M = Xr + Xr = 2Xr.$$

При изгибе стержня аналогичной парой сил (фиг. 2) работа сил изгиба может быть также найдена по формуле (13).

Угол поворота φ сечения, в котором действует пара сил, изображен на фиг. 2.

11. Поверхностные явления

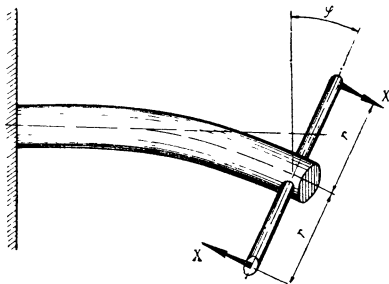
Изменение площади поверхности жидкости сопряжено с совершением работы против сил поверхностного натяжения. Из физики известно, что *работа сил поверхностного натяжения*

$$dL = \sigma dF \text{ эрг}, \quad (14)$$

где σ — поверхностное натяжение, дин/см ;

F — площадь поверхности жидкости, см^2 .

Напомним, что $1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ джоуля}$; $0,102 \cdot 10^{-7} \text{ кг} \cdot \text{м} = 0,24 \cdot 10^{-10} \text{ ккал}$.



Фиг. 2. Схема изгиба стержня моментом силы M .

12. Механические явления

В термодинамике очень важную роль играют взаимодействия, которые сопровождаются изменением объема системы (а следовательно, и окружающей среды). За этими взаимодействиями в термодинамике утвердилось название *механических*.

Предположим, что контрольная поверхность системы испытывает равномерно распределенное давление p (давление численно равно силе, приходящейся на единицу площади поверхности, и измеряется в кг/м^2)¹. При расширении или сжатии контрольной поверхности первоначальный объем V системы изменяется на бесконечно малую величину dV . При этом элементарная «механическая» работа (работа «механических сил»)

$$dL = p dV \text{ кг} \cdot \text{м}, \quad (15)$$

где работа dL измеряется в килограммометрах ($\text{кг} \cdot \text{м}$), давление p — в кг/м^2 и объем V — в м^3 .

Выражение (15) получается из исходной формулы (5) следующим образом. Предположим, что система, первоначально занимавшая объем V , в результате механического взаимодействия стала занимать новый объем $V + dV$. Разобьем площадь всей контрольной поверхности системы на бесконечно большое число j бесконечно малых площадок dF_i . Сила, действующая на одну из этих площадок dF_i (фиг. 3),

$$X_i = p dF_i \text{ кг}.$$

Площадка dF_i в результате расширения (или сжатия) контрольной поверхности переместилась на бесконечно малое расстояние, равное dx_i . Работа, связан-

¹ Напомним, что одна техническая атмосфера $1 \text{ ат} = 10000 \text{ кг/м}^2$.

ная с перемещением площадки dF_i на расстояние dx_i , согласно формуле (5), равна

$$dL_i = X_i dx_i = p dF_i dx_i.$$

Полная работа расширения (или сжатия) системы L найдется как [сумма работ всех j элементарных площадок:

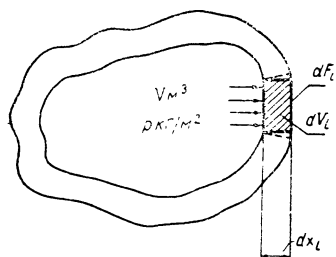
$$dL = p dF_1 dx_1 + p dF_2 dx_2 + \dots + p dF_j dx_j,$$

или

$$dL = \sum_{i=1}^{i=j} p dF_i dx_i = p \sum_{i=1}^{i=j} dF_i dx_i.$$

Давление p , общее для всех элементарных работ, вынесено за знак суммы. Под знаком суммы стоит совокупность объемов, описанных элементарными площадками, т. е.

$$\sum_{i=1}^{i=j} dV_i = \sum_{i=1}^{i=j} dF_i dx_i.$$



Фиг. 3. Схема к выводу формулы (15).

Если число j элементарных площадок бесконечно велико, а перемещения dx_i площадок бесконечно малы, то с точностью до бесконечно малых высшего порядка можно записать

$$dV = \sum_{i=1}^{i=j} dV_i.$$

Следовательно, работа, связанная с изменением объема системы,

$$dL = p dV,$$

что и требовалось доказать.

13. Электрические явления

Электрическое взаимодействие между системой и окружающей средой обусловлено переносом электрического заряда через контрольную поверхность. Перенос электрического заряда в электростатическом поле сопровождается совершением работы (*работа «электрических сил», или «электрическая работа»*). Из общего курса физики известно, что величина работы

$$dQ = \varphi dq \text{ дж}, \quad (16)$$

где φ — электрический потенциал контрольной поверхности,

dq — элементарный (бесконечно малый) заряд, прошедший через контрольную поверхность.

В практической системе единиц обобщенная работа dQ измеряется в джоулях (дж), электрический потенциал φ — в вольтах (в) и заряд dq — в кулонах (1 джоуль = вольт · кулон =

$$= \frac{1}{9,81} \text{ кгм} = 0,24 \cdot 10^{-3} \text{ ккал}).$$

Такую форму выражения электрическая работа имеет при зарядении уединенного проводника или конденсатора, при переносе электрического заряда из одной точки электростатического поля в другую и т. д.

14. Поляризационные явления

Если в электростатическое поле поместить диэлектрик, то он поляризуется. Сущность поляризации диэлектрика заключается в том, что его молекулы, являющиеся электрическими диполями, определенным образом ориентируются в пространстве. При этом может происходить также увеличение момента диполей. Работа, которая совершается при поляризации диэлектрика во внешнем электростатическом поле (*«поляризационная работа»*, или *«работа «поляризационных сил»*), может быть найдена по формуле (работа отнесена к единице объема диэлектрика):

$$dQ = EdP \text{ дж/м}^3, \quad (17)$$

где E — напряженность электростатического поля (в практической системе единиц измеряется в в/м);
 P — вектор поляризации, к/м^2 .

15. Магнитные явления

Если поместить в магнитное поле магнетик, то он будет намагничиваться.

Аналогично предыдущему при намагничивании магнетика во внешнем магнитном поле *«работа «магнитных сил»* (*«магнитная работа»*) может быть найдена по формуле (работа отнесена к единице объема магнетика):

$$dQ = HdM \text{ дж/м}^3, \quad (18)$$

где H — напряженность внешнего магнитного поля (в практической системе единиц измеряется в а/м);
 M — вектор намагничивания (вб/м^2 ; $1 \text{ вебер} = \text{в/сек}$).

16. Химические явления

При фазовых превращениях и химических реакциях происходит изменение массы отдельных веществ, составляющих систему. Например, в процессе парообразования масса газообразной фазы возрастает за счет массы жидкой фазы. При химической реакции соединения водорода и кислорода образуется вода. Эта реакция сопровождается возрастанием массы воды и уменьшением масс свободных водорода и кислорода.

Работа «химических сил» (*«химическая работа»*) определяется как произведение из так называемого химического потен-

циала μ , впервые введенного У. Гиббсом в 1874 г., на элементарное изменение массы dm вещества. Имеем

$$dQ = \mu dm \text{ ккал}, \quad (19)$$

где величина μ измеряется в ккал/кг (или в ккал), величина m — в кг (или числом молей).

Такой же результат получается для явлений диффузии.

17. Термические явления

В случае термических взаимодействий между системой и окружающей средой *работа «термических сил»*, («термическая работа») определяется с помощью выражения

$$dQ = TdS \text{ ккал}, \quad (20)$$

где dQ — элементарная работа термических сил, ккал;

T — абсолютная температура, определяемая по шкале Кельвина и измеряемая в $^{\circ}\text{K}$; градус на шкале Кельвина равен градусу на обычной стоградусной шкале ($^{\circ}\text{C}$), однако нуль отсчета на шкале Кельвина сдвинут по сравнению со стоградусной шкалой в сторону отрицательных температур на $273,16^{\circ}$, т. е.

$$T = 273,16 + t \text{ }^{\circ}\text{K},$$

или приближенно

$$T = 273 + t \text{ }^{\circ}\text{K},$$

где t — температура, отсчитываемая по обычной стоградусной шкале;

S — величина, получившая в термодинамике наименование энтропии (происходит от двух греческих слов: $\epsilon\pi$ — в и $\tau\rho\omicron\pi\epsilon$ — поворот, превращение; в целом слово энтропия можно перевести как поворачиваться внутрь); энтропия измеряется в ккал/ $^{\circ}\text{C}$.

В дальнейшем будут подробно рассмотрены методы построения абсолютной шкалы температуры (стр. 337) и физический смысл энтропии (§ 27—30).

Выражение (20) впервые было введено в термодинамику Р. Клаузиусом в 1865 г. и получило наименование *уравнения второго начала термодинамики*.

18. Обобщение формы выражения работы

Из приведенных примеров видно, что для различных явлений, изучаемых в термодинамике с количественной стороны, устанавливается единая форма выражения работы.

Соответствующую формулу, определяющую обобщенную работу любого рода, можно записать в виде

$$dQ = PdE, \quad (21)$$

где dQ — элементарная (бесконечно малая) обобщенная работа;

P — обобщенная величина, которая объединяет в себе такие разнородные физические величины, как X — сила, M — момент силы, ω — скорость, $\dot{\omega}$ — угловая скорость, Y — сила инерции, M — момент силы инерции, G — вес тела; X — сила, деформирующая систему, M — момент силы кручения или изгиба, σ — поверхностное натяжение, p — давление, φ — электрический потенциал, E — напряженность электростатического поля, H — напряженность магнитного поля, μ — химический потенциал, T — абсолютная температура и т. д.;

E — обобщенная величина, которая объединяет в себе такие разнородные физические величины, как x — перемещение, φ — угол поворота, K — количество движения, M — момент количества движения, h — высота, на которой расположена система, χ — величина деформации, φ — угол закручивания или изгиба, F — площадь поверхности жидкости, V — объем, q — электрический заряд, P — вектор поляризации, M — вектор намагничивания, m — масса вещества, S — энтропия и т. д.

Формулой (21) определяется общее правило аналитического выражения обобщенной работы. Это правило может быть распространено на все без исключения формы движения материи и соответствующие им взаимодействия.

Единообразие формы выражения количественной меры взаимодействия системы и окружающей среды для самых разнородных явлений — механических, электрических, магнитных, химических, тепловых и т. д. — не случайно и имеет глубокий внутренний смысл: в этом единообразии отражается единство природы окружающего нас материального мира.

Рассмотрим подробнее физический смысл величин P и E , входящих в выражение (21).

19. Обобщенный заряд

Обобщенные физические величины P и E , объединяемые правилом (21), играют в термодинамике принципиально различную роль. Начнем с изучения величины E .

Анализ показывает, что взаимодействие любого рода между системой и окружающей средой в общем случае может со-

поставляться с *процессом переноса* через контрольную поверхность определенного количества некоторого *субстрата обмена* (по-латински *substratum* — основа, подкладка). Под субстратом обмена понимается общая основа всех многообразных явлений обмена.

Весьма существенно, что роль такого субстрата обмена играет обобщенная величина E . Это непосредственно следует из того, что в уравнение (21) обобщенная величина E входит под знаком дифференциала, т. е. для количественной меры взаимодействий (обобщенной работы) существенными являются не сами значения величины E , а лишь ее изменения (dE).

Например, электрическое взаимодействие между системой и окружающей средой сопровождается процессом переноса через контрольную поверхность определенного количества (dq) электрического заряда. На эту величину изменяются заряды системы и окружающей среды (если заряд переходит из окружающей среды в систему, то заряд системы возрастает на величину dq , а заряд окружающей среды уменьшается на ту же величину). В данном случае процесс переноса субстрата обмена (электрического заряда) через контрольную поверхность проявляется в чистом виде, без каких бы то ни было условностей.

При химических и фазовых превращениях происходит изменение массы веществ. Например, если в однородной смеси газообразных водорода и кислорода осуществляется реакция образования воды, то массы свободных водорода и кислорода уменьшаются, а масса воды возрастает. При этом процесс переноса субстрата обмена (массы) через контрольную поверхность системы приобретает известную условность, которая относится как к самому процессу переноса, так и к способу выделения системы из окружающей среды.

Действительно, в данном случае уже нет геометрически четко очерченной контрольной поверхности, через которую осуществлялся бы видимый перенос массы. Равномерно распределенные по объему системы молекулы водорода, кислорода и воды выделяются в особые *подсистемы*, между которыми и происходит обмен массой (систему в целом обычно составляет вся совокупность молекул водорода, кислорода и воды). В рассматриваемом случае контрольная поверхность, разделяющая подсистемы, проводится мысленно и охватывает все однотипные молекулы системы. Молекулы водорода и кислорода, вступившие в реакцию, считаются выбывшими из соответствующих подсистем и поступившими в подсистему с молекулами воды.

Ясно, что такого рода обмен несколько отличается от обмена электрическим зарядом. Однако имеющаяся условность принципиального значения не имеет и поэтому применительно к химическим и фазовым превращениям вполне допустимо го-

ворить о процессе переноса субстрата обмена (массы) через контрольную поверхность.

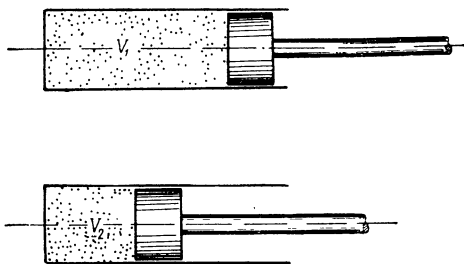
Некоторые другие явления обладают такими специфическими чертами, которые придают процессам обмена (переноса) новую окраску и приводят к возникновению особых условностей. Рассмотрим еще несколько примеров.

Предположим, что происходит механическое взаимодействие. Первоначальный объем системы равен V_1 , а последующий — V_2 (фиг. 4). В процессе перемещения поршня не наблюдается никакого видимого «переноса» объема из системы в окружающую среду (последующий объем V_2 системы меньше первоначального объема V_1).

Осуществляется лишь простое перемещение в пространстве одного тела (поршня) по отношению к другому (цилиндру). Однако окончательный результат перемещения поршня таков, как если бы объем системы «перетекал» из системы в окружающую среду. Поэтому вполне допустимо условно говорить, что при механических взаимодействиях происходит перенос объема через контрольную поверхность системы. Иными словами, при *механических взаимодействиях* субстратом переноса (обмена) является *объем*.

Явления поляризации и намагничивания связаны со сложными внутримолекулярными изменениями, происходящими в телах, помещенных в электростатическое или магнитное поле. Однако условно процессы поляризации и намагничивания иногда сопоставляются с процессами переноса через контрольную поверхность некоторого количества электрического или так называемого магнитного зарядов. Таким приемом иногда пользуются в электротехнике при практических расчетах. На основании этого можно условно говорить, что субстратом обмена в явлениях *поляризации* служит *электрический заряд*, в явлениях *намагничивания* — *магнитный заряд*, а сами эти явления обусловлены процессами переноса через контрольную поверхность соответствующих зарядов.

При термических взаимодействиях между системой и окружающей средой происходит изменение энтропии системы и окружающей среды. Если термическая работа совершается окружающей средой над системой (в таких случаях обычно говорят: «теплота передается из окружающей среды в сис-



Фиг. 4. Изменение объема системы (газа) вследствие перемещения поршня в цилиндре.

тему»), то энтропия системы возрастает, а энтропия окружающей среды соответственно уменьшается. Если термическую работу совершает система над окружающей средой (говорят: «теплота передается из системы в окружающую среду»), тогда, наоборот, энтропия системы уменьшается, а энтропия окружающей среды возрастает. Отсюда видно, что в случае *термических* взаимодействий под субстратом обмена (переноса) следует понимать *энтропию*. Именно процессом переноса энтропии через контрольную поверхность объясняются термические взаимодействия между системой и окружающей средой.

Аналогичным образом можно показать, что во всех остальных явлениях (перемещения, инерционных, кинетических, растяжения и сжатия и т. д.) физические параметры, объединяемые обобщенной величиной E , также играют роль соответствующих субстратов обмена (переноса).

На основании изложенного обобщенную физическую величину E , которая является объектом (субстратом) переноса при взаимодействии системы и окружающей среды, целесообразно называть *обобщенным зарядом*, или просто *зарядом* (по аналогии с электрическим зарядом). В соответствии с этим перемещение является зарядом в явлениях перемещения, растяжения и сжатия, инерционных явлениях перемещения и т. д., площадь — это «поверхностный» заряд (поверхностные явления), объем — «механический» заряд, вектор поляризации — «поляризационный» заряд, вектор намагничивания — «магнитный» заряд, масса — «химический» заряд, энтропия — «термический» заряд и т. п.

В литературе обобщенная величина E иногда называется фактором экстенсивности, или координатой состояния системы.

Каждому роду взаимодействия системы и окружающей среды отвечает один вполне определенный обобщенный заряд. Поэтому число зарядов, принимающих участие в процессе обмена, характеризуется числом внешних степеней свободы системы. В общем случае система, обладающая n внешними степенями свободы, обменивается с окружающей средой n обобщенными зарядами.

20. Обобщенная сила

Обобщенная физическая величина P , входящая в выражение (21), характеризует *интенсивность (скорость)* процесса обмена обобщенным зарядом между системой и окружающей средой, т. е. играет роль как бы *движущей силы*, под действием которой происходит перенос обобщенного заряда через контрольную поверхность. Это непосредственно следует из физического существа рассматриваемых явлений.

В самом деле, в простейших случаях из выражений для работы прямо видно, что обобщенная величина P в явной форме

характеризует скорость (интенсивность) процесса изменения (переноса) обобщенного заряда. Например, из опыта известно, что с увеличением действующей силы X или момента сил M (явления перемещения и вращения) скорость перемещения (скорость изменения величины x), а также скорость вращения (скорость изменения величины φ) возрастают. В этих явлениях сила и момент силы в прямом смысле являются движущими силами процесса изменения (переноса) величин x и φ и характеризуют скорость (интенсивность) процесса.

В кинетических явлениях перемещения и вращения под обобщенной величиной P понимаются скорость $\dot{x}$ перемещения и угловая скорость $\dot{\varphi}$ вращения системы, а обобщенный заряд (количество движения и момент количества движения) пропорционален этим скоростям. Таким образом, изменение обобщенной силы (скорости) вызывает прямо пропорциональное изменение величины обобщенного заряда (количества движения) и, следовательно, характеризует скорость (интенсивность) этого изменения, т. е. по существу является движущей силой процесса.

В случае инерционных явлений перемещения и вращения обобщенная сила непосредственно определяется через ньютонову силу инерции и поэтому в прямом смысле может рассматриваться как движущая сила процесса изменения (переноса через контрольную поверхность) величины x . Эта движущая сила пропорциональна ускорению. Следовательно, с ее возрастанием (за счет ускорения) непосредственно растет и скорость движения системы (т. е. скорость изменения величины x). В данном случае обобщенная сила безо всяких условностей является движущей силой процесса изменения (переноса) обобщенного заряда, характеризующей скорость (интенсивность) его протекания.

В электрических явлениях под обобщенным зарядом понимается электрический заряд. Соответствующая разность потенциалов, под действием которой происходит перемещение электрического заряда, представляет собой движущую силу процесса и поэтому величина φ получила в электротехнике название электродвижущей силы.

Аналогичная картина наблюдается и в других случаях. Однако в таких явлениях, как механические, химические, термические и т. п., процессы переноса обобщенного заряда лишены соответствующей наглядности (процессам переноса обобщенного заряда посвящен второй раздел книги; там даются необходимые разъяснения по затронутым здесь вопросам).

На основании изложенного обобщенную физическую величину P , которая является количественной мерой интенсивности (скорости) процесса обмена обобщенным зарядом между системой и окружающей средой, целесообразно назвать *обоб-*

щенной движущей силой (по аналогии с электродвижущей силой), или просто *обобщенной силой*.

Величина P в литературе иногда именуется фактором интенсивности, или потенциалом.

Каждой внешней степени свободы системы (т. е. каждому роду взаимодействия) соответствует одна определенная обобщенная сила. Общее число обобщенных сил, принимающих участие в процессе обмена зарядами между системой и окружающей средой, равно числу внешних степеней свободы системы. В случае системы с n внешними степенями свободы число обобщенных сил также равно n .

21. Сопряженные заряд и сила

Выше было показано, что каждому роду взаимодействия (каждой форме движения материи) отвечает один определенный обобщенный заряд и одна определенная обобщенная сила. Обобщенный заряд и обобщенная сила, относящиеся к одному и тому же роду взаимодействия, называются *сопряженными*. Так, перемещение и сила, под действием которой происходит перемещение (перемещения в пространстве), представляют собой взаимно сопряженные заряд и силу. Объем и давление (механические явления), масса и химический потенциал (химические явления), энтропия и абсолютная температура (термические явления) и т. д. также взаимно сопряженные заряды и силы соответственно.

22. Основной признак наличия взаимодействия

Предыдущий анализ показывает, что главным признаком взаимодействия определенного рода между системой и окружающей средой является *переход соответствующего обобщенного заряда через контрольную поверхность системы*. Если через контрольную поверхность заряд не переходит, то соответствующего взаимодействия между системой и окружающей средой не наблюдается.

Например, если через контрольную поверхность передается электрический заряд, то это означает, что имеют место электрические взаимодействия; если передается механический заряд (объем), то наблюдаются механические взаимодействия; если передается химический заряд (масса), то происходят химические взаимодействия; если передается термический заряд (энтропия), то имеются термические взаимодействия и т. д.

23. Уточнение понятия изолированной системы

Теперь ясно, что изолированная система — это такая система, через контрольную поверхность которой не могут переходить никакие заряды. Если с системы снимается изоляция

определенного рода, то это означает, что на контрольной поверхности создаются условия, необходимые для перехода заряда соответствующего рода (например, убираются связи, мешающие перемещению системы, поршню предоставляется возможность перемещаться в цилиндре, снимается термическая изоляция с системы и т. д.).

24. Правило знаков

Высказанные соображения позволяют записать уравнение основного закона через обобщенные силы и обобщенные заряды. Но для этого надо вначале установить общее правило знаков.

В соответствии с формулой (4) обобщенная работа считается положительной, если при ее совершении внутренняя энергия системы возрастает (dU положительно; работу производит окружающая среда над системой). Для многих явлений (электрические, химические, термические и т. д.) положительной обобщенной работе dQ отвечает положительное изменение обобщенного заряда системы dE (в процессе совершения положительной работы обобщенный заряд системы возрастает). При этом в формулу (4) надо подставлять слагаемые

$$dQ = PdE.$$

Однако для механических явлений положительной работе отвечает отрицательное изменение объема (увеличению внутренней энергии соответствует процесс сжатия системы, когда ее объем уменьшается, т. е. приращение dV отрицательно). При этом в формулу (4) следует подставлять слагаемые типа

$$dQ = -pdV.$$

Введем обозначение

$$dQ = -dL,$$

или

$$dL = pdV.$$

Конкретная работа dL отличается от обобщенной работы dQ , подставляемой в уравнение основного закона, только своим знаком.

Заметим, что при определении знака слагаемых в уравнении (4), выраженных через обобщенную силу и обобщенный заряд, надо также принимать во внимание смысл, который в каждом конкретном случае вкладывается в величину dU .

25. Общее уравнение основного закона

В термодинамике все рассмотренные столь непохожие друг на друга разнородные явления объединяются законом сохранения энергии. В аналитической форме это объединение осуществляется посредством уравнения основного закона.

Уравнение основного закона, записанное с помощью правила (21) для системы с n внешними степенями свободы, выглядит следующим образом (предполагается, что все слагаемые уравнения выражены в одинаковых единицах измерения):

$$dU = P_1 dE_1 + P_2 dE_2 + \dots + P_n dE_n ,$$

или

$$dU = \sum_{i=1}^{i=n} P_i dE_i , \quad (22)$$

где $P_1, P_2, \dots, P_n$ — обобщенные силы соответствующего рода (сила, момент силы, давление, химический потенциал, абсолютная температура и т. п.);

$E_1, E_2, \dots, E_n$ — обобщенные заряды (перемещение, угол поворота, объем, масса, энтропия и т. п.).

Это — общий вид аналитического выражения закона сохранения энергии. В такой форме уравнением осуществляется связь между разнородными явлениями, которые представлены в нем с помощью наиболее характерных физических величин, определяющих суть каждого из явлений (обобщенные силы и обобщенные заряды). Именно этим объясняется широкое применение термодинамики в самых различных областях человеческого знания. Этим же свойством уравнения основного закона объясняется и то, что при изучении различных явлений методами термодинамики на первый план выступают их наиболее общие и важные черты.

Сам факт использования в термодинамике уравнения, которое выражает закон сохранения энергии, являющийся абсолютным законом природы, приводит к тому, что выводы термодинамики приобретают исключительную достоверность.

26. Обсуждение терминологии

Термодинамикой объединяются самые различные области человеческих знаний. Вследствие этого терминология термодинамики оказывается слишком «пестрой», ибо она включает в себя понятия, которые в разное время сложились в различных дисциплинах и поэтому по самой сути не могут отвечать общему духу термодинамики.

При выработке терминологии в настоящей книге преследовались две цели. Во-первых, придавалось большое значение тому, чтобы каждый термин по возможности соответствовал физическому содержанию определяемого понятия (в плане развития термодинамических идей). Во-вторых, имелось в виду сближение таких дисциплин, как классическая термодинамика, термодинамика необратимых процессов, тепло- и массообмен и т. д.

Новая терминология обычно прививается с большим трудом. Поэтому в книге была использована терминология, уже известная в учении об электричестве. По мнению автора книги, терминология, сложившаяся в учении об электричестве, ближе всего соответствует духу термодинамики и физической сущности определяемых понятий. Поэтому она была распространена (обобщена) на все явления, изучаемые в термодинамике.

Движение в широком смысле этого слова понимается как форма существования материи, т. е. как внутренне присущий материи атрибут. Всем различным формам движения материи отвечает определенная количественная мера движения, называемая энергией. Иными словами, энергия есть общая количественная характеристика различных форм движения материи; именно эта количественная характеристика остается неизменной при любых взаимных преобразованиях различных форм движения материи.

Физическая природа понятий «форма движения материи» и «энергия» такова, что ни форма движения материи, ни ее количественная мера — энергия — не могут переходить (перетекать) из тела в тело (из системы в окружающую среду или, наоборот, из окружающей среды в систему). Форма движения материи, как и присущая ей энергия, может только изменяться при взаимодействии системы и окружающей среды. Непосредственный перенос (перетекание) движения и его количественной меры — энергии — возможен только в одном единственном случае, когда между системой и окружающей средой происходит обмен материей, от которой движение неотделимо. Тогда вместе с материей переносится определенное количество движения и, следовательно, энергии, являющейся количественной мерой этого движения.

Обобщенная работа совершается системой над окружающей средой или окружающей средой над системой в процессе переноса через контрольную поверхность некоторого объекта (субстрата) обмена, каковым является обобщенный заряд (названный так по аналогии с электрическим зарядом). Движущей силой процесса переноса обобщенного заряда через контрольную поверхность является обобщенная сила (получившая свое наименование от электродвижущей силы).

Перенос обобщенного заряда через контрольную поверхность всегда сопровождается количественным и качественным изменениями формы движения материи системы. Количественной мерой изменения формы движения материи является изменение энергии системы. Согласно основному закону изменения энергии системы в точности равно количественной мере взаимодействия между системой и окружающей средой, т. е. обобщенной работе. Поэтому *обобщенная работа* в известном смысле может рассматриваться как *количественная мера изменения формы движения материи системы*; однако это не дает оснований говорить о переносе (перетекании) обобщенной работы через контрольную поверхность.

Таким образом, обобщенная работа, как и энергия, не является объектом (субстратом) обмена (переноса) между системой и окружающей средой при их взаимодействии. Обобщенная работа (являющаяся количественной мерой изменения формы движения материи) лишь сопоставляется с теми изменениями энергии (являющейся количественной мерой движения), которые наблюдаются в системе и окружающей среде при соответствующих взаимодействиях.

Именно такое понимание существа явлений взаимодействия между термодинамической системой и окружающей средой лежит в основе терминологии, принятой в настоящей книге. Главное преимущество этой терминологии заключается в том, что она делает четкое различие между энергией, обобщенной

работой и той физической величиной, которая рассматривается в качестве объекта (субстрата) обмена между системой и окружающей средой. Одновременно с этим принятая терминология способствует сближению понятий, которыми оперируют классическая термодинамика, термодинамика необратимых процессов, тепло- и массообмен и т. д.

Определенность, которая вносится в вопрос о субстрате переноса при взаимодействиях системы и окружающей среды, исключает возможность использования таких общераспространенных терминов, как «обмен энергией», «обмен теплотой», «обмен работой». Кроме того, при этом автоматически отбрасываются некоторые другие чуждые духу термодинамики термины, например, «механическая энергия», «электрическая энергия», «тепловая энергия» и т. п., а также такие, как «теплемость», «теплосодержание» и т. д., ибо «теплота» представляет собой не что иное, как обобщенную (термическую) работу, но применительно к понятию «работа» невозможно говорить о «работоемкости», «работосодержании» и т. п.

ГЛАВА II

РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

§ 3. СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

1. Сопряженные формы движения материи

В предыдущем параграфе обобщенные заряд и сила, относящиеся к определенному роду взаимодействия между системой и окружающей средой, были названы сопряженными между собой. Однако, как это непосредственно ясно, каждому обобщенному заряду соответствуют не только сопряженные (родственные с ним) сила и взаимодействие, но также сопряженные формы движения материи и явление в целом. В связи с этим будем называть *сопряженными с данным обобщенным зарядом родственные ему обобщенную силу, взаимодействие, форму движения материи и явление в целом*. Так, по отношению к энтропии (термическому заряду) сопряженными являются абсолютная температура, термическое взаимодействие, термическая форма движения материи и термическое явление в целом, по отношению к объему (механическому заряду) — давление, механическое взаимодействие, механическая форма движения материи, механическое явление в целом и т. п.

2. Термодинамические формы движения

Любая термодинамическая система обладает некоторой совокупностью различных форм движения материи (таких, как механическая, электрическая, химическая, термическая и т.п.). Характер (природа) этих форм движения материи, присущих данной системе, зависит только от ее конкретных физических свойств, а также условий, в которых она находится.

Строго говоря, каждая термодинамическая система должна обладать очень большим (неограниченным) числом различных форм движения материи. Однако для термодинамики практическое значение могут иметь лишь некоторые из них.

Например, в случае газа, находящегося при обычных условиях, можно пренебречь электрической формой движения (газы в обычных условиях являются непроводниками электрического заряда). У воздуха при тех же условиях можно пренебречь химической формой движения (газы, входящие в состав воздуха, при обычных условиях не вступают между собой в химические реакции). У твердых тел и жидкостей можно пренебречь механической формой движения (твердые тела и жидкости практически несжимаемы).

Возможность пренебречь влиянием некоторых из форм движения объясняется тем, что количественная мера (энергия) этих форм движения оказывается ничтожно малой по сравнению с количественной мерой (энергией) других форм движения (или по сравнению с внутренней энергией, которая является количественной мерой всех различных форм движения материи системы).

Те формы движения, количественная мера которых обладает заметным удельным весом в общей внутренней энергии системы, представляют для термодинамики главный интерес. Эти формы движения будем условно называть *термодинамическими формами движения*. В случае газа важное значение имеют термическая и механическая формы движения, в случае жидкостей — термическая и химическая формы движения и т. д. Следовательно, термодинамическими формами движения являются для газа — термическая и механическая, а для жидкости — термическая и химическая.

С изменением условий, в которых находится система, менее важные формы движения могут стать более важными и, наоборот, более важные могут утратить свое значение.

В общем случае каждая система располагает в данных конкретных условиях всего m термодинамическими формами движения материи (существенными в термодинамическом отношении).

3. Внутренние степени свободы системы

Если свойства системы допускают появление и изменение в ней некоторой термодинамической формы движения материи (т. е. система обладает некоторой важной в термодинамическом отношении формой движения материи), то это должно означать, что система располагает соответствующей *внутренней* (заложенной в самой структуре системы) *степенью свободы*. Число внутренних степеней свободы равно количеству термодинамических форм движения материи, характерных для данной системы. В общем случае у системы, обладающей m термодинамическими формами движения, число внутренних степеней свободы также равно m .

Например, всем телам доступна наиболее примитивная форма движения материи — перемещение в пространстве.

Любым телам присуща также термическая форма движения материи. Это означает, что все тела располагают внутренними степенями свободы, связанными с перемещением в пространстве и с термическими взаимодействиями (структура любой системы допускает взаимодействия, связанные с перемещением в пространстве и с нагревом и охлаждением тел).

Некоторые другие формы движения могут либо совсем отсутствовать в системе, либо проявляться очень незначительно. В этом случае допустимо говорить, что система не обладает соответствующими внутренними степенями свободы (структура системы не позволяет ей реагировать на соответствующие воздействия извне).

Так, при обычных условиях любому газу присущи термическая и механическая формы движения, т. е. любой газ обладает термической и механической внутренними степенями свободы. Но этот же газ может не иметь таких внутренних степеней свободы, как электрическая, химическая и т. д. (структура системы не допускает электрических, химических и других взаимодействий).

Некоторым системам (твердые тела, жидкости) практически не доступна механическая форма движения материи (они очень мало сжимаемы), т. е. эти системы не обладают внутренней механической степенью свободы. Однако они же могут обладать такими другими внутренними степенями свободы, как термическая и химическая (жидкость испаряется, твердое тело плавится, жидкость и твердое тело вступают в химические реакции и т. д.).

Следует отметить, что одна и та же система в различных условиях обладает разными внутренними степенями свободы. Это связано с изменением свойств системы в зависимости от условий, в которых она находится (с изменением относительной роли отдельных форм движения материи). В частности, при обычных условиях газ является непроводником электрического заряда. Однако в других условиях этот же газ приобретает способность участвовать в электрических взаимодействиях (он приобретает электрическую внутреннюю степень свободы). Это может случиться в электростатическом поле большой напряженности (пробой воздушного промежутка под действием большой разности потенциалов), а также при очень высоких температурах (при температуре в несколько десятков тысяч градусов газ сильно ионизируется и находится в состоянии *плазмы*; при этом в отношении электро- и теплопроводности он не отличается от металлов). Далее, при обычных условиях многие газы не вступают между собой в химические реакции (химическая внутренняя степень свободы отсутствует). С изменением условий (давления, температуры) газы, находящиеся в смеси, начинают между собой реагировать (появляется химическая внутренняя степень свободы).

4. Сопряженные степени свободы

Внутренняя и внешняя степени свободы, отвечающие определенному роду взаимодействия системы и окружающей среды (сопряженные с данным обобщенным зарядом) являются *сопряженными* между собой.

5. Связь между внутренними и внешними степенями свободы

Рассмотрим вначале разницу, существующую между внутренними и внешними степенями свободы системы.

Из предыдущего ясно, что в данных условиях количество внутренних степеней свободы системы зависит от ее конкретных физических свойств. Между тем число внешних степеней свободы системы определяется характером внешней изоляции системы, т. е. количеством внешних воздействий, которые пропускает контрольная поверхность (количеством обобщенных зарядов, проходящих через контрольную поверхность).

Следовательно, разница между внутренними и внешними степенями свободы системы заключается в том, что внутренние степени свободы определяются располагаемыми (потенциально заложенными в системе) возможностями взаимодействий с окружающей средой; внешние же степени свободы соответствуют фактически реализуемым взаимодействиям между системой и окружающей средой.

Теперь можно установить связь, существующую между внутренними и внешними степенями свободы системы.

Предположим, что в общем случае система располагает m внутренними степенями свободы (m термодинамическими формами движения материи). Каждой из этих m термодинамических форм движения соответствует свой определенный род взаимодействия системы и окружающей среды. Следовательно, число и род взаимодействий, в которых может принимать участие данная система (т. е. число и род внешних степеней свободы), целиком определяются числом и родом внутренних степеней свободы системы. Аналитически это можно записать таким образом:

$$n \leq m.$$

Число внешних степеней свободы всегда должно быть меньше или равно числу внутренних степеней свободы. Причем внешние степени свободы должны быть обязательно сопряженными с внутренними степенями свободы.

Например, газ, обладающий двумя внутренними степенями свободы — термической и механической, — можно заставить участвовать в двух взаимодействиях с окружающей средой. Причем эти взаимодействия не могут быть произвольного рода (электрическими, химическими, магнитными и т. д.), а обяза-

тельно должны быть сопряженными с внутренними степенями свободы газа, т. е. рассматриваемый газ может участвовать во взаимодействиях либо термических, либо механических, либо термических и механических одновременно.

6. Внутренне изолированная система

Таким образом, для возможности взаимодействия между системой и окружающей средой каждой из внешних степеней свободы обязательно должна соответствовать сопряженная с ней внутренняя степень свободы. Если этого нет, т. е. если система не располагает необходимой внутренней степенью свободы, то соответствующего взаимодействия между системой и окружающей средой не произойдет. При этом обобщенный заряд просто не сможет проникнуть в систему через контрольную поверхность (система окажется невосприимчивой к заряду соответствующего рода).

В рассматриваемых условиях отсутствие взаимодействия (переноса обобщенного заряда через контрольную поверхность) обусловлено уже не внешней изоляцией системы, а внутренними ее свойствами (отсутствием соответствующей внутренней степени свободы).

Если система не обладает какой-либо внутренней степенью свободы, то такую систему условно можно назвать *внутренне изолированной* по отношению к данному роду взаимодействия (по отношению к соответствующему обобщенному заряду).

Например, газ, не обладающий электрической и химической внутренними степенями свободы, не может участвовать в электрических и химических взаимодействиях с окружающей средой. Это объясняется не внешней изоляцией системы, а ее внутренней невосприимчивостью к электрическому и химическому зарядам, что условно допустимо расценивать как внутреннюю изоляцию системы.

7. Состояние системы

Физические свойства любой системы зависят от всех различных форм движения материи, присущих системе. В соответствии с этим под *состоянием* системы следует понимать *совокупность физических свойств*, характеризующихся всеми формами движения материи, которые имеют место в системе.

Выше (стр. 38) было показано, что для термодинамики существенны не все многочисленные формы движения материи, которыми располагает система, но только некоторые из них. Таких существенных для термодинамики форм движения материи у системы обычно бывает немного. Число их равно m и соответствует числу внутренних степеней свободы системы (числу термодинамических форм движения материи).

Термодинамические формы движения определяют не все физические свойства системы, а только часть. Именно они представляют интерес для термодинамики, и поэтому их целесообразно назвать *термодинамическими свойствами системы*.

Следовательно, *термодинамическое состояние*, или просто *состояние системы*, есть совокупность термодинамических свойств, которые однозначно характеризуются *т* термодинамическими формами движения материи.

Например, состояние (термодинамические свойства) системы — газа, обладающего термической и механической внутренними степенями свободы, — полностью определяется термической и механической формами движения материи.

§ 4. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕРА СОСТОЯНИЯ

1. Роль обобщенной работы

Количественной мерой изменения формы движения материи является изменение энергии. В свою очередь, изменение энергии равно обобщенной работе. Следовательно, обобщенная работа представляет собой количественную меру изменения (количественного и качественного) формы движения материи системы (стр. 35).

На этом основании можно утверждать, что величина Q обобщенной работы любого данного рода должна непосредственно характеризовать, с количественной и качественной стороны, сопряженную с ней форму движения материи, а следовательно, должна определять и соответствующее этой форме движения материи состояние (термодинамические свойства) системы.

Обобщенная работа любого рода полностью характеризуется такими величинами, как обобщенная сила P и обобщенный заряд E . Поэтому величины P и E должны, в свою очередь, определять состояние системы.

Как видим, состояние (термодинамические свойства) системы должно определяться небольшим числом величин, таких, как обобщенная сила P и обобщенный заряд E , входящих в выражение для обобщенной работы. Число этих физических величин ограничено и зависит от числа внутренних степеней свободы системы.

2. Обобщенный заряд как количественная мера состояния

Из предыдущего ясно, что знания обобщенных физических величин P и E вполне достаточно для того, чтобы определить состояние (термодинамические свойства) системы. Однако более подробный анализ показывает, что величины P и E не являются независимыми одна по отношению к другой. Поэтому для однозначного выражения состояния системы необ-

ходимо и достаточно задавать значительно меньше физических величин, чем совокупность обобщенных сил и обобщенных зарядов. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Роль величин P и E в определении состояния системы далеко не одинакова и вытекает из их физического смысла. Выше было показано, что обобщенный заряд представляет собой первооснову всех взаимодействий между системой и окружающей средой. Именно проникновение обобщенного заряда через контрольную поверхность является главным признаком наличия взаимодействий соответствующего рода. Это проникновение сопровождается изменением сопряженной формы движения материи, что и ведет к изменению состояния системы. Обобщенная же сила является лишь движущей силой в процессе переноса субстрата обмена — обобщенного заряда — через контрольную поверхность.

Следовательно, обобщенный заряд надо рассматривать как ту физическую величину, которая вызывает изменение сопряженной формы движения материи и благодаря этому полностью характеризует состояние системы. Величина обобщенной силы является зависимой по отношению к величине обобщенного заряда.

Наиболее наглядно эти свойства обобщенного заряда и обобщенной силы выступают при рассмотрении систем с одной степенью свободы. Если подводить электрический заряд к данному проводнику электричества, то обобщенная сила (электрический потенциал) будет всецело (однозначно) определяться величиной заряда. При этом причиной изменения электрической формы движения материи системы является именно электрический заряд. Аналогичная картина наблюдается также при заряджении твердого тела термическим зарядом (энтропией). Температура данного конкретного тела является однозначной функцией только величины термического заряда. Изменение термической формы движения материи тела обусловлено подводом термического заряда.

На основании изложенного можно утверждать, что *обобщенный заряд представляет собой количественную меру состояния системы*. Величина обобщенного заряда определяет как состояние (термодинамические свойства) системы, так и величину обобщенной силы.

3. Параметр состояния

Физические величины, однозначно определяющие состояние системы, целесообразно именовать *термодинамическими параметрами состояния*, или просто *параметрами состояния* (термин параметр происходит от греческого слова *parametron* — отмеривающий). Параметрами состояния системы являются обобщенные заряды. Так, например, для газа, обла-

дающего двумя внутренними степенями свободы — термической и механической, — параметрами состояния системы будут энтропия (термический заряд) и объем (механический заряд).

4. Функция состояния

Параметры состояния (обобщенные заряды) однозначно характеризуют состояние (свойства) системы. При этом однозначно определяются также обобщенные силы и количественная мера термодинамических форм движения материи — внутренняя энергия системы.

Величины, однозначно определяемые обобщенными зарядами (т. е. являющиеся функциями обобщенных зарядов) целесообразно назвать *функциями состояния* (слово функция происходит от латинского слова *functio* — отправление, деятельность). Функциями состояния являются обобщенные силы (абсолютная температура, химический потенциал и т. п.), а также внутренняя энергия системы.

5. Число параметров состояния

Каждой внутренней степени свободы системы соответствует определенный параметр состояния E и сопряженная с ним форма движения материи. Следовательно, общее число параметров состояния для каждой конкретной системы равно числу внутренних степеней свободы системы, т. е. m .

В соответствии с этим состояние газа, обладающего двумя внутренними степенями свободы — термической и механической — может быть с термодинамической точки зрения полностью охарактеризовано двумя параметрами состояния — двумя обобщенными зарядами. Конкретно рассматриваемая система располагает следующими параметрами состояния: энтропией (термический заряд) и объемом (механический заряд).

Необходимо отметить, что в термодинамике под параметрами состояния часто понимают совокупность обобщенных сил и обобщенных зарядов. Однако, как видно из предыдущего, обобщенные силы однозначно определяются величиной обобщенных зарядов, поэтому такое понимание термина «параметры состояния» является не строгим. Следует четко различать параметры состояния и функции состояния.

§ 5. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Основной признак равновесного состояния системы

Причиной взаимодействия между системой и окружающей средой является переход обобщенного заряда через контрольную поверхность. Аналогичным образом переход (перераспределение) обобщенного заряда внутри системы вызы-

вает появление соответствующих взаимодействий между отдельными ее частями или зонами. Отсутствие перераспределения заряда внутри системы должно свидетельствовать о том, что он пребывает в покое (равновесии). При этом взаимодействий между отдельными частями системы не наблюдается.

Равновесие (покой) обобщенного заряда есть необходимое и достаточное условие того, что соответствующие этому заряду термодинамические свойства (состояние) системы остаются неизменными во всем ее объеме. Действительно, обобщенный заряд представляет собой количественную меру состояния (термодинамических свойств). Поэтому равновесие обобщенного заряда должно приводить к равновесию состояния системы, т. е. к неизменности ее свойств. Если все m обобщенных зарядов, характерных для системы, пребывают в равновесии (покое), то отсюда следует, что система в целом находится в *равновесном состоянии*.

2. Роль обобщенной силы

В реальных условиях очень трудно непосредственно наблюдать равновесие обобщенного заряда в системе (например, трудно сказать, находятся ли в покое энтропия, электрический заряд, масса и т. д.). Поэтому для практических целей пользуются другим признаком, характеризующим равновесное состояние системы.

Движущей силой по отношению к обобщенному заряду является обобщенная сила. В связи с этим равновесие (покой) заряда должно иметь место в тех случаях, когда обобщенная сила во всех точках системы обладает одинаковыми значениями. Иными словами, если отсутствует разница между значениями обобщенной силы в соседних сечениях системы, то, следовательно, нет перетока обобщенного заряда между этими сечениями.

Равенство во всех точках объема значений каждой из m обобщенных сил, характерных для рассматриваемой системы, есть необходимый и достаточный признак равновесного состояния. Например, если у системы все точки обладают одинаковой температурой, то это означает, что энтропия (термический заряд) пребывает в покое (равновесии) и, следовательно, система находится в состоянии термического равновесия. Если давление во всех точках системы одинаково, то это означает, что объем (механический заряд) находится в равновесии и, следовательно, вся система пребывает в состоянии механического равновесия.

В реальных условиях установить путем непосредственных измерений равенство обобщенной силы во всех точках системы значительно проще, чем убедиться в равновесии (покое) обобщенного заряда (температура измеряется с по-

мощью такого простого прибора, как термометр или термопара, давление — с помощью манометра и т. п.). Поэтому на практике для определения равновесности состояния обычно пользуются именно признаком равенства значений соответствующей обобщенной силы во всем объеме системы.

3. Критерий неравновесности

О степени неравновесности состояния системы можно судить по тому, насколько неравномерно распределены значения обобщенной силы в объеме системы. Допустим, что максимальное значение обобщенной силы равно $P_{\max}$, минимальное — $P_{\min}$. В отдельных точках системы истинное значение обобщенной силы равно P и колеблется в пределах между $P_{\max}$ и $P_{\min}$. Максимальная разность значений обобщенной силы составляет

$$\Delta P = P_{\max} - P_{\min}.$$

Эта разность называется *перепадом обобщенной силы* в объеме системы.

Степень неравномерности распределения обобщенной силы в системе, т. е. степень неравновесности состояния системы, определяется отношением

$$\frac{\Delta P}{P},$$

которое называется *критерием неравновесности состояния системы* (слово критерий происходит от греческого *kritêrion* — отличительный признак, пробный камень, мерило).

С помощью критерия неравновесности равновесное состояние системы можно аналитически определить следующим образом:

$$\frac{\Delta P}{P} \ll 1, \quad (23)$$

или

$$\frac{\Delta P}{P} \rightarrow 0.$$

Знак $\ll$ означает, что левая часть неравенства «много меньше» ее правой части, т. е. левая и правая части неравенства являются величинами разных порядков (напомним, что величины разных порядков различаются между собой по меньшей мере нулем: например, 1 и 10; 100 и 1000 являются величинами разных порядков). В правой части неравенства стоит единица, следовательно, левая должна стремиться к нулю. Это и выражено во втором неравенстве.

Если относительный перепад обобщенной силы в объеме системы стремится к нулю, то это означает, что состояние системы стремится к равновесному.

4. Условия, обеспечивающие равновесное состояние

В простейшем случае равновесное состояние наступает тогда, когда на систему накладывается внешняя изоляция, предотвращающая проникновение через контрольную поверхность обобщенных зарядов различного рода. По прошествии определенного промежутка времени в системе заканчивается перераспределение имеющихся в ней обобщенных зарядов. Заряды постепенно приходят в состояние покоя, а каждая обобщенная сила приобретает одинаковые значения во всем объеме системы. Например, если на тело наложить тепловую изоляцию, то через некоторое время термический заряд (энтропия) придет в состояние покоя, а температура выровняется по всему объему тела. В теле наступит состояние термического равновесия.

Другой способ привести систему в равновесное состояние заключается в том, чтобы в течение длительного времени поддерживать на контрольной поверхности постоянное значение обобщенной силы. Если на всей контрольной поверхности обобщенная сила имеет одно и то же постоянное значение, то обмен обобщенным зарядом между системой и окружающей средой постепенно прекращается. Обобщенный заряд перераспределяется в системе, а обобщенная сила приобретает во всех точках объема значения, равные ее значению на контрольной поверхности. Наступает покой обобщенного заряда, и система приходит в равновесное состояние. Примером может служить тело, на поверхности которого длительное время поддерживается постоянная температура. Постепенно энтропия тела приходит в состояние покоя, «теплообмен» между телом и окружающей средой прекращается, температура по всему объему тела выравнивается и наступает термическое равновесие (система приходит в состояние термического равновесия).

При описанном способе установления равновесного состояния системы взаимодействие между нею и окружающей средой постепенно (по мере установления равновесного состояния) прекращается. Следовательно, такой способ можно успешно использовать на практике для изоляции системы. Он нашел широкое применение в термодинамике, где термическая изоляция системы достигается за счет использования так называемых «охранных» колец и торцовых защит, температура которых поддерживается на нужном уровне путем их специального (регулируемого) подогрева или охлаждения.

Здесь очень важно подчеркнуть, что не следует смешивать состояния макрофизического покоя, когда в покое находятся обобщенные заряды (энтропия, объем, масса, электрический заряд и т. д.), с состоянием микрофизического покоя. Микрофизического состояния покоя, т. е. такого состояния, при котором материя не обладала бы никакими формами движения, не существует и в принципе существовать не может. Движение не отделимо от материи, поэтому каждое состояние ма-

крофизического покоя реализуется через различные и многочисленные формы микродвижения (молекулярные, атомные, внутриядерные и т. п.). Например, в теле, на которое наложена тепловая изоляция, покой термического заряда (энтропии) сопровождается многочисленными формами микродвижения (молекул, атомов и т. д.).

В заключение необходимо отметить, что понятие равновесного состояния системы играет в термостатике исключительно важную роль. При равновесии (покое) обобщенных зарядов в системе анализ любой задачи необыкновенно упрощается, ибо равновесная система выступает как единое целое, обладающее одним определенным значением обобщенного заряда и одним определенным значением обобщенной силы. Роль окружающей среды при этом сводится к нулю, так как из условий, обеспечивающих равновесное состояние системы, непосредственно следует, что в состоянии равновесия система не взаимодействует с окружающей средой. Это означает, что равновесная система рассматривается изолированно, отдельно от окружающей среды и ее свойств, вне зависимости от каких-либо процессов, протекающих в окружающей среде.

В термостатике изучаются только равновесные состояния системы. В дальнейшем это обстоятельство, как правило, специально не оговаривается: везде имеется в виду, что система находится в равновесном состоянии.

ГЛАВА III

ОДНОРОДНАЯ СИСТЕМА

§ 6. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ

1. Основной признак термодинамической однородности системы

Первопричиной всех явлений, изучаемых в термодинамике, является обобщенный заряд. Перенос обобщенного заряда свидетельствует о наличии взаимодействий соответствующего рода, покой—об отсутствии взаимодействий и наличии равновесного состояния, величина обобщенного заряда характеризует термодинамические свойства (состояние) системы.

Анализ показывает, что и о свойстве термодинамической однородности системы можно также судить по поведению обобщенного заряда. Именно: характер распределения обобщенного заряда внутри системы свидетельствует о степени ее термодинамической однородности. Если в условиях равновесия обобщенный заряд распределен внутри системы равномерно, то это означает, что система является *однородной в термодинамическом отношении*. Неравномерное распределение обобщенного заряда в системе свидетельствует о ее термодинамической неоднородности. Таким образом, главным признаком термодинамической однородности является равномерное распределение внутри объема системы покоящегося обобщенного заряда.

2. Критерий термодинамической неоднородности

Предположим, что вся система имеет вес G кг. Мысленно разобьем ее на очень большое число весьма малых одинаковых частей ΔG . Количество обобщенного заряда, который содержится в каждой такой части, обозначим через ΔE . Величины ΔE

в разных частях ΔG в общем случае не одинаковы. Максимальное количество заряда обозначим через $\Delta E_{\max}$, минимальное — через $\Delta E_{\min}$. Тогда максимальная разница в содержании заряда внутри частей ΔG системы определится разностью

$$\delta E = \Delta E_{\max} - \Delta E_{\min}.$$

Отношение

$$\frac{\delta E}{\Delta E}$$

свидетельствует об относительной неравномерности распределения заряда в отдельных частях системы. Это отношение представляет собой *критерий термодинамической неоднородности системы*. Если критерий термодинамической неоднородности

$$\frac{\delta E}{\Delta E} \ll 1, \quad (24)$$

или

$$\frac{\delta E}{\Delta E} \rightarrow 0.$$

(много меньше единицы или, что то же самое, стремится к нулю), то равновесная система является однородной в термодинамическом отношении.

Непосредственно наблюдать или измерять характер распределения обобщенного заряда внутри системы трудно. Поэтому на практике критерием термодинамической неоднородности пользоваться затруднительно. Для практического применения необходимо найти более простые объективные показатели, по которым можно было бы судить о термодинамической однородности системы. Такими объективными показателями могут служить сравнительные макрофизические свойства различных частей рассматриваемой системы.

§ 7. МАКРОФИЗИЧЕСКИ ОДНОРОДНАЯ СИСТЕМА

1. Условие термодинамической однородности

Характер распределения обобщенного заряда при равновесном состоянии зависит от сравнительных макрофизических свойств различных частей системы. Действительно, представим себе, что некоторая равновесная система состоит из отдельных частей, обладающих различными свойствами. Тогда наверняка можно сказать, что, несмотря на покой обобщенного заряда (и на равенство обобщенной силы во всех точках системы), его величина будет разной в различных (но взятых равными по весу) частях такой системы. Например, система, объединяющая в себе несколько различных по составу твер-

дых тел при покое термического заряда (энтропии) и равномерном распределении абсолютной температуры будет обладать в различных точках неодинаковыми количествами термического заряда.

Таким образом, система, обладающая макрофизической неоднородностью, не удовлетворяет основному признаку термодинамической однородности (обобщенный заряд распределен в такой системе неравномерно). Чтобы равновесная система была однородной в термодинамическом отношении (т. е. чтобы обобщенный заряд был распределен по ее объему равномерно), она должна во всех своих частях иметь одинаковые макрофизические свойства. Следовательно, необходимым условием термодинамической однородности является *макрофизическая однородность* (или просто *однородность*) системы.

2. Критерий макрофизической неоднородности

Необходимо уточнить, что понимается под макрофизически однородной системой, и найти количественную характеристику для объективной оценки имеющейся неоднородности.

Макрофизически однородная система это такая система, в которой все мельчайшие видимые (макрофизические) ее части обладают одинаковым составом и свойствами. Макрофизически однородная система должна состоять из достаточно большого числа таких одинаковых по составу и свойствам частей. Если вес каждой части равен ΔG , а вес системы — G , тогда *условие макрофизической однородности* может быть выражено следующим неравенством

$$\frac{\Delta G}{G} \ll 1. \quad (25)$$

Отношение $\frac{\Delta G}{G}$ представляет собой *критерий макрофизической неоднородности системы*. Его величина должна быть много меньше единицы. При этом число одинаковых частей системы (число частей, составляющих систему, определяется обратным отношением $\frac{G}{\Delta G}$) будет достаточно большим.

В этих условиях система является практически однородной.

Все отдельные части ΔG , мысленно выделяемые в объеме системы, должны быть одинаковыми по своим составу и свойствам. Это означает, что каждая отдельная часть ΔG должна иметь в своем составе все те вещества и в таких относительных количествах, какие имеет сама система в целом. Кроме того, каждое из этих веществ должно находиться во всех частях ΔG в одинаковом агрегатном состоянии (в виде пара, жидкости или твердого тела).

Если эти вещества находятся в жидком или твердом состоянии, то размеры соответствующих частиц (капелек или пылинок) должны быть примерно одинаковыми во всех частях ΔG . При соблюдении этих требований каждую часть ΔG системы будет трудно отличить от всех остальных (по составу и свойствам). Соответствующие условия достигаются на практике либо путем естественного, либо искусственного перемешивания всех веществ системы.

Если вещества, составляющие систему, находятся в газообразном состоянии (т. е. система представляет собой смесь газов), то обычно условие (25) однородности удовлетворяется очень хорошо, так как выравнивание состава смеси газов происходит очень быстро благодаря диффузии. При этом даже очень малые части ΔG системы имеют одинаковый состав во всем ее объеме.

Заметим, что капельки и пылинки, входящие в отдельную часть ΔG системы, сами представляют собой мельчайшие макрофизические частицы. Каждая из них содержит огромное количество микрофизических частиц (молекул или атомов). Например, в одном кубическом микроне (тысячная доля миллиметра) газа при нормальных физических условиях¹ содержится почти 27 миллионов молекул, а в одном кубическом миллиметре — в миллиард раз больше.

В оптический микроскоп удается рассмотреть частицы, имеющие в поперечнике не меньше нескольких десятых долей микрона. Капельки жидкости и пылинки твердого вещества имеют размеры порядка многих микрон (до десятых долей миллиметра).

Это дает представление о размерах, которые могут иметь одинаковые части ΔG системы (эти размеры находятся также в зависимости от размеров всей системы в целом). Кроме того, становится ясной разница, существующая между размерами макрофизических и микрофизических частиц. В рассматриваемом случае каждая макрофизическая частица (капелька и пылинка) содержит многие миллиарды микрофизических частиц (атомов или молекул).

3. Однородность и равновесность

В термостатике рассматриваются только однородные системы, находящиеся в равновесном состоянии. Однородные равновесные системы решающее значение имеют также в термокинетике и термодинамике. Поэтому целесообразно сопоставить особенности обоих понятий — равновесности и однородности (термодинамической и макрофизической).

Наиболее универсальным является понятие равновесности, так как любая система, независимо от ее конкретных физических свойств, может в известных условиях стать равновесной. При этом в системе обобщенный заряд приходит в состояние покоя, а обобщенная сила приобретает одинаковые значения во всех точках объема.

Чтобы стать термодинамически однородной, система по своим свойствам должна быть однородной макрофизически. Причем макрофизическая однородность является необходи-

¹ При $p = 10333 \text{ кг/м}^2$ и $t = 0^\circ\text{C}$.

мым, но не достаточным условием для термодинамической однородности. Для получения термодинамически однородной системы необходимо и достаточно сделать ее макрофизически однородной и привести в состояние равновесия. В этих условиях обобщенный заряд распределится по объему системы равномерно.

Таким образом, в общем случае только равновесная или только макрофизически однородная система еще не является термодинамически однородной. Термодинамически однородная система должна быть одновременно и макрофизически однородной и равновесной.

Можно представить себе случай, когда термодинамическая однородность будет достигнута в неравновесной и макрофизически неоднородной системе. В этом случае в макрофизически неоднородной системе искусственно создается равномерное распределение обобщенного заряда. При этом система оказывается неравновесной из-за неравномерного распределения в ней обобщенной силы (и, как следствие, из-за перераспределения в ней обобщенного заряда).

Однако этот искусственный случай к термостатике отношения не имеет (система находится в неравновесном состоянии) и, кроме того, почти никогда не встречается на практике. Для термостатики, как и для всей термодинамики в целом, принципиальное значение имеет именно термодинамическая однородность, обусловленная макрофизической однородностью и равновесностью состояния системы.

Следует отметить, что макрофизическая однородность является важнейшим общим понятием, характеризующим термодинамическую однородность системы. Вместе с тем в термодинамике (например, при изучении химических реакций) используются также некоторые частные понятия, детализирующие основное понятие макрофизической однородности и раскрывающие его конкретные специфические особенности. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

4. Химически однородная система

В тех случаях, когда каждая часть ΔG системы состоит из одних и тех же молекул (например, молекул воды), такую систему называют *химически однородной*.

Не следует смешивать понятий химической и макрофизической однородности: в общем случае химически однородная система может и не быть макрофизически однородной. Например, кусок льда в сосуде с водой представляет собой химически однородную (оба вещества состоят из одних и тех же молекул), но макрофизически неоднородную систему, так как для этой системы не удовлетворяется неравенство (25). Аналогичным образом вода с находящимся над ней водяным паром является химически однородной, но макрофизически неоднородной системой.

Если лед и вода тщательно размельчены и частицы льда находятся во взвешенном состоянии в воде, а капельки воды

находятся во взвешенном состоянии в ее парах, тогда соответствующие системы будут химически и макрофизически однородными (при этом предполагается, что частицы льда и воды равномерно распределены по всему объему системы).

5. Гомогенная система

Одним из примеров однородной системы является *гомогенная система* (греческое слово *homogenēs* означает 'однородный, обладающий одними и теми же свойствами, не обнаруживающий различий строения'). Гомогенная система может содержать одно или несколько *химически индивидуальных веществ*, которые называются *компонентами* (латинское слово *componens* или *componentis* — составляющий).

Внутри гомогенной системы не имеется *поверхностей раздела* между ее макрофизическими частицами. Смесь различных газов представляет собой типичную гомогенную систему (напомним, что такая смесь является химически неоднородной).

Отсутствие поверхностей раздела внутри системы свидетельствует о том, что она состоит из одной *фазы* (греческое слово *phasis* — проявление).

Иногда внутри гомогенной системы наблюдается изменение состава от точки к точке, например, вследствие диффузии под действием разности температур (так называемый эффект Соре). В этих условиях система является гомогенной, но макрофизически неоднородной.

Следует также иметь в виду, что при определении числа компонентов, входящих в систему, учитываются не все химически индивидуальные вещества, а только их минимальное число, достаточное для образования всех фаз системы. Это уточнение существенно при наличии химических реакций. Если вещества, составляющие систему, между собой химически не взаимодействуют (и фазы имеют неодинаковый состав), то число компонентов в точности равно числу индивидуальных веществ (примером такой системы может служить воздух).

6. Гетерогенная система

Если система состоит из различных по своим свойствам макрофизических частиц, отделенных одна от другой поверхностями раздела, то она называется *гетерогенной* (по-гречески *heteros* — другой и *genos* — род, происхождение). Вещество при переходе через такую поверхность скачкообразно изменяет свои свойства. Совокупность одинаковых по свойствам частиц гетерогенной системы составляет фазу. Таким образом, гетерогенная система состоит из нескольких различных фаз. При наличии только одной фазы система становится гомогенной.

Типичным примером однофазной (гомогенной) системы является лед, вода или водяной пар. Примером двухфазной гетерогенной системы является совокупность льда и воды,

воды и водяного пара или льда и водяного пара. Система является трехфазной гетерогенной, если состоит одновременно из льда, воды и водяного пара. Заметим, что в рассмотренных примерах система является гетерогенной, но в то же время химически однородной, так как лед, вода и водяной пар состоят из одинаковых молекул.

В общем случае гетерогенная система может либо быть, либо не быть макрофизически однородной. Из предыдущего ясно, что гетерогенная система является макрофизически однородной в тех случаях, когда удовлетворяется требование (25). При этом все фазы гетерогенной системы должны быть тщательно измельчены и перемешаны между собой.

§ 8. УДЕЛЬНЫЕ ПАРАМЕТР И ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ

1. Свойства однородной равновесной системы

Понятие однородности, так же как и понятие равновесности системы, имеет первостепенное значение для термостатики и всей термодинамики в целом. Если система находится в равновесном состоянии, то это означает, что обобщенный заряд пребывает в покое, а обобщенная сила имеет одинаковые значения во всех токах системы (в таких случаях говорят, что обобщенная сила распределена в системе равномерно; при этом имеется в виду распределение численных значений этой величины). Если к тому же система является однородной, то это означает, что обобщенный заряд распределен в системе равномерно (при этом в буквальном смысле имеется в виду распределение заряда как субстрата переноса). Равномерное распределение в системе обобщенной силы и обобщенного заряда предельно упрощает термодинамический анализ любой задачи.

Действительно, при равномерном распределении обобщенной силы имеется лишь одно единственное ее значение. Ясно, что использование вместо бесчисленного множества значений некоторой величины одного ее значения должно предельно упростить любые расчеты.

При равномерном распределении в системе обобщенного заряда термодинамические свойства системы в любой ее весьма малой части ΔG оказываются одними и теми же. Отсюда следует, что конкретные размеры системы перестают играть какую-либо роль, и от них можно отвлекаться. Чтобы изучить свойства конкретной системы, достаточно каждый раз рассматривать лишь одну определенную ее часть, всегда имеющую одни и те же размеры. Например, можно условно считать, что система всегда весит 1 кг или что ее вес всегда равен молу (молом называется весовое количество вещества, численно равное молекулярному весу). Можно также считать,

что объем системы равен единице объема. Благодаря такому упрощению все бесчисленное множество возможных реальных систем, которые различаются своими размерами, допустимо изучать, рассматривая лишь одну систему, имеющую вес или объем, равный единице.

Заметим, что при неравномерном распределении обобщенного заряда и обобщенной силы внутри системы нельзя с целью упрощения задачи пользоваться осредненными значениями этих величин. Это объясняется тем, что одним и тем же средним значением обобщенных заряда и силы могут отвечать совершенно различные поля этих величин и, следовательно (поскольку обобщенный заряд является количественной мерой состояния), различные состояния системы. Иными словами, средние значения обобщенного заряда неоднозначно определяют состояние системы (именно поэтому пользоваться осредненными значениями обобщенных зарядов и сил нельзя).

2. Величины, зависящие от веса системы

Термодинамические свойства (состояние) равновесной однородной системы не зависят от её веса. Но значит ли это, что от веса не зависят также и параметры, представляющие собой количественную меру состояния? Оказывается, нет.

Анализ показывает, что среди всей совокупности параметров и функций состояния есть величины, которые не зависят от веса (т. е. от количества вещества) системы, и есть величины, которые пропорциональны ему. Обобщенные заряды (параметры состояния) проходят через контрольную поверхность и растекаются по всей системе (заполняют собою систему). Следовательно, мысленное дробление системы есть одновременно и дробление обобщенного заряда, находящегося в системе. Если заряд распределен в системе равномерно (однородная система), тогда величина заряда прямо пропорциональна количеству вещества (весу), мысленно выделенного из системы.

Аналогичным образом такая функция, как внутренняя энергия, являющаяся количественной мерой термодинамических форм движения материи, также пропорциональна количеству вещества системы, т. е. её весу.

В противоположность этому обобщенные силы, представляющие собой движущие силы процесса переноса обобщенного заряда, не зависят от количества вещества системы. Например, давление, температура, скорость и т. п. имеют одинаковые значения во всех точках равновесной однородной системы и её дробление не сопровождается изменением значений этих величин.

3. Удельный параметр состояния

Параметры состояния, взятые для системы, вес которой равен единице (одному килограмму или одному молю), называются *удельными*. Если вес изучаемой системы равен G кг,

тогда удельный обобщенный параметр состояния e будет иметь значение

$$e = \frac{E}{G}.$$

Удельные параметры состояния принято обозначать маленькими буквами. Например, полный объем системы равен V , удельный объем

$$v = \frac{V}{G} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Удельный объем v представляет собой объем единицы веса вещества и измеряется в $\text{м}^3/\text{кг}$.

Нетрудно видеть, что удельный объем является величиной, обратной удельному весу γ (вес единицы объема вещества). Действительно, удельный вес

$$\gamma = \frac{G}{V} \text{ кг/м}^3.$$

Следовательно,

$$v = \frac{V}{G} = \frac{1}{\frac{G}{V}} = \frac{1}{\gamma}.$$

Удельная энтропия (термический заряд) определяется из следующего соотношения:

$$s = \frac{S}{G} \text{ ккал/кг}^\circ\text{С}.$$

Аналогичные выражения могут быть написаны для любого другого обобщенного заряда.

4. Удельная функция состояния

Обобщенные силы являются функциями состояния, но они не зависят от веса системы. От веса системы зависит внутренняя энергия U . *Удельные функции состояния* также обозначаются маленькими буквами, поэтому для удельной внутренней энергии получим

$$u = \frac{U}{G} \text{ ккал/кг}.$$

В дальнейшем будут рассмотрены еще некоторые другие удельные функций состояния.

ГЛАВА IV

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

§ 9. СВЯЗЬ МЕЖДУ ВНУТРЕННИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Связь между термодинамическими формами движения

Любая система обладает определенной совокупностью термодинамических форм движения материи. Эти формы движения могут быть самыми различными. Например, любой системе присуща наиболее примитивная форма движения — перемещение в пространстве. Вместе с тем каждая система обладает такой универсальной формой движения, как термическая. Кроме того, в зависимости от конкретных свойств системы, у нее могут быть электрическая, химическая, механическая и т. д. формы движения.

Для дальнейшего весьма существенно, что *все различные формы движения, которыми располагает система, органически между собою связаны*. Это объясняется тем, что у всех различных форм носитель движения единый — материя.

Не менее важно для термодинамики и то обстоятельство, что связь между различными формами движения может быть неодинаково заметной. Это зависит от конкретных свойств системы.

Если связь между некоторыми формами движения проявляется (в количественном отношении) не очень заметно, то этой связью при термодинамическом анализе соответствующей задачи можно пренебречь. Аналогичным образом в термодинамике пренебрегают влиянием менее существенных форм движения материи.

Разумеется, что пренебрежение влиянием некоторой несущественной формы движения дает основание пренебречь также и ее связью с другими формами движения. Следовательно, в термодинамике, которая рассматривает всего *m* существенных в термодинамическом отношении форм движения, целе-

сообразно говорить о внутренней связи именно между *m* формами движения.

Анализ показывает, что не все связи между *m* формами движения материи, присущими данной системе, проявляются заметно. Некоторыми из этих связей можно пренебречь. Например, любой газ располагает такими формами движения, как термическая, механическая, гравитационная, перемещение в пространстве и т. д. Однако заметная связь существует только между термической и механической. Связями между термической и механической формами движения, с одной стороны, и гравитационной и перемещением в пространстве, с другой, можно пренебречь. Это объясняется тем, что, согласно существующим воззрениям, состояние движения системы (явления перемещения в пространстве) практически не отражается на ее тепловом или механическом состоянии. Точно так же считается, что высота, на которой расположена система (гравитационные явления), практически не влияет на ее тепловое или механическое состояние.

В рассмотренном примере из четырех форм движения, которыми располагает система, заметная (существенная в термодинамическом отношении) связь наблюдается только между двумя из них.

Причина связи, существующей между некоторыми термодинамическими формами движения материи, кроется в общности микрофизического механизма соответствующих форм движения и поэтому в макрофизической (феноменологической) термодинамике не рассматривается. Наличие связи принимается как опытный факт.

Чтобы понять причину связи между термодинамическими формами движения материи, надо обратиться к какой-либо из существующих микрофизических моделей вещества. Например, в случае идеального газа (в микрофизике под идеальным газом понимается система материальных точек, находящихся в хаотическом движении; эти точки обладают определенной массой и нулевым объемом, но лишены сил взаимодействия) термическая и механическая формы движения одновременно обусловлены хаотическим движением одних и тех же материальных точек, под которыми понимаются молекулы или атомы. Именно поэтому между термической и механической формами движения существует органическая связь.

Отсутствие у системы связи между некоторыми формами движения можно также пояснить на примере идеального газа. В идеальном газе нет силового взаимодействия между материальными точками (т. е. внутри системы отсутствует силовое поле). Поэтому ни о каком воздействии на них гравитационного или иного поля говорить нельзя. Иными словами, в идеальном газе нет гравитационной формы движения, поэтому никакой связи между нею и термической или механической формой движения быть не может.

В реальном газе есть силовое взаимодействие как между самими частицами, так и между частицами и Землей. Но в этом случае гравитационные силы взаимодействия между частицами и Землей пренебрежимо малы по сравнению с силами взаимодействия между частицами. Поэтому влияние гравитационной формы движения на термическую или механическую практически отсутствует (этим влиянием можно пренебречь). За-

метим, кстати, что в настоящее время еще недостаточно ясен физический механизм гравитационных взаимодействий.

Аналогичным образом перемещение системы в пространстве практически не связано с термической и механической формами движения.

2. Связь между внутренними степенями свободы

Термодинамические формы движения материи определяют внутренние степени свободы системы. Следовательно, связь, существующая между различными формами движения, представляет собой *связь между соответствующими внутренними степенями свободы системы*. Например, газ обладает следующими внутренними степенями свободы: термической, механической, гравитационной и т. д. Между собою органически связаны термическая и механическая степени свободы системы. Следовательно, применительно к газу можно говорить о существовании связи между двумя внутренними степенями свободы — термической и механической.

3. Число связанных степеней свободы

Число внутренних степеней свободы, которые находятся во взаимной связи, не может превышать общего числа m внутренних степеней свободы. Если число связанных степеней свободы обозначить через l , то можно записать неравенство

$$l \leq m. \quad (26)$$

Число *связанных* внутренних степеней свободы системы меньше или равно общему числу внутренних степеней свободы.

Опыт показывает, что почти всегда величина l не равна, а меньше величины m . Разумеется, при этом величина l не может быть меньше 2.

Число связанных степеней свободы l , как и общее число степеней свободы m , зависит от конкретных свойств системы. С изменением условий, в которых находится система, величины l и m могут изменяться. Например, в обычных условиях газ обладает двумя связанными степенями свободы — термической и механической ($l=2$). С повышением температуры, когда газ превращается в плазму и становится проводником электрического заряда, число связанных степеней свободы (как и общее число внутренних степеней свободы) возрастает ($l=3$).

Принципиально говоря, система может обладать несколькими группами степеней свободы, внутри которых обнаруживаются определенные связи. В этом случае общее количество связанных между собою степеней свободы также не должно превышать m . Например, при наличии двух групп

с числом связанных степеней свободы l_1 и l_2 должно быть справедливо соотношение

$$l_1 + l_2 = m.$$

При такой постановке вопроса ни одна из внутренних степеней свободы группы l_1 не должна быть связана ни с одной из внутренних степеней свободы группы l_2 . В противном случае обе группы l_1 и l_2 составят одну общую группу l взаимосвязанных внутренних степеней свободы, причем

$$l = l_1 + l_2.$$

§ 10. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОТОБРАЖЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

1. Зависимость функций от параметров состояния

Основанием для аналитического отображения состояния системы является следующий опытный факт, установленный в § 4: каждая функция состояния однозначно определяется параметрами состояния (обобщенными зарядами). В соответствии с этим всегда можно составить такие формулы, в которых аргументами будут служить параметры состояния, а функциями — функции состояния.

Если в формуле обобщенная сила (или силы) связана с обобщенными зарядами, то она носит название *уравнения состояния*; если формулой осуществляется связь между внутренней энергией и обобщенными зарядами (или обобщенными силами), то она именуется *калорическим уравнением состояния*.

Однозначная связь, которая существует между параметрами и функциями состояния, представляет собой один из самых замечательных опытных фактов, имеющих фундаментальное значение для термодинамики. Выраженная с помощью уравнения состояния, эта связь раскрывает исключительно важные внутренние свойства тел природы. Методы термостатики, термокинетики и собственно термодинамики в основном базируются на использовании тех свойств различных форм движения материи, которые отражены в уравнении состояния. Именно в этом следует видеть главную специфическую черту термодинамики как науки.

Знание внутренних связей между формами движения материи позволяет в каждом отдельном случае (для любой данной системы) найти необходимое уравнение состояния.

2. Общий вид калорического уравнения состояния

Наиболее простую форму имеет общее калорическое уравнение состояния, определяющее внутреннюю энергию системы

через параметры состояния (обобщенные заряды). Это объясняется тем, что наличие связей между внутренними степенями свободы системы не сказывается на форме калорического уравнения.

Действительно, энергия является количественной мерой всех форм движения материи системы. Поэтому, независимо от существующих связей, внутренняя энергия выражается через все обобщенные заряды сразу. В соответствии с этим (в зависимости от конкретного числа m внутренних степеней свободы) калорическое уравнение состояния определяется следующим выражением:

$$u = f(e_1; e_2; \dots; e_m). \quad (27)$$

При одной внутренней степени свободы $m = 1$, при двух — $m = 2$ и т. д. Конкретный вид функции f находится из опыта (иногда можно воспользоваться микрофизической моделью изучаемого вещества и определить эту функцию теоретически, однако в феноменологической термодинамике эти вопросы не рассматриваются).

Например, если система обладает одной термической внутренней степенью свободы, то калорическое уравнение состояния запишется так:

$$u = f_1(s), \quad (28)$$

где s — удельная энтропия, $\text{ккал/кг}^\circ\text{C}$;

Другим примером может служить система, обладающая одной кинетической внутренней степенью свободы, для которой калорическое уравнение состояния имеет вид

$$u = f_2(k),$$

где k — удельное количество движения, сек .

Конкретный вид функции f_1 для системы, состоящей из 1 кг воды, изображен на фиг. 5 в виде опытной кривой, а конкретный вид функции f_2 легко может быть найден аналитически, исходя из известных соотношений

$$u = \frac{m\omega^2}{2G}$$

и

$$k = \frac{m\omega}{G}.$$

Получаем

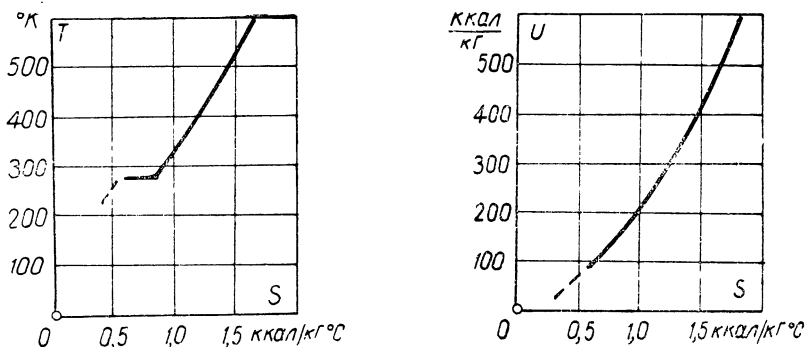
$$u = \frac{1}{2} g k^2 \text{ кгм/кг}, \quad (29)$$

где g — ускорение силы тяжести, м/сек^2 .

Для системы с двумя внутренними степенями свободы—термической и кинетической—калорическое уравнение состояния в общем случае имеет вид

$$u = f(s; k).$$

Заметим, что через обобщенные заряды выражается не только внутренняя энергия, но и все остальные функции состояния (и, в частности, обобщенные силы). Поэтому, зная



Фиг. 5. Зависимость величин T и u от s для воды.

соответствующие зависимости между обобщенными зарядами и силами (т. е. зная уравнения состояния), можно в калорическом уравнении состояния заменить некоторые обобщенные заряды на силы.

3. Влияние внутренних связей на свойства калорического уравнения

Общий вид калорического уравнения (27) не зависит от наличия связей между внутренними степенями свободы системы. Но свойства этого уравнения существенно изменяются при переходе от систем без внутренних связей к системам с внутренними связями.

Если система не имеет внутренних связей, то энергия u обладает свойством *аддитивности* (латинское *additivus* — придаточный; получаемый путем сложения) в том смысле, что ее можно представить в виде суммы отдельных не зависящих одна от другой функций. Имеем

$$u = u_1 + u_2 + \dots + u_m, \quad (30)$$

где $u_1, u_2, \dots, u_m$ — отдельные составляющие внутренней энергии, относящиеся каждая к своей определенной внутренней степени свободы системы;

$$\begin{aligned}
 u_1 &= f_1 (e_1); \\
 u_2 &= f_2 (e_2); \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 u_m &= f_m (e_m).
 \end{aligned}$$

Например, система с двумя независимыми степенями свободы — термической и кинетической — имеет следующее калорическое уравнение состояния

$$u = f (s; k),$$

которое, согласно предыдущему, можно представить в виде

$$u = u_1 + u_2,$$

или

$$u = f_1 (s) + f_2 (k),$$

где

$$u_1 = f_1 (s)$$

и

$$u_2 = f_2 (k).$$

Функции f_1 и f_2 определяются независимо одна от другой в соответствии с формулами (28) и (29), написанными для систем с одной внутренней степенью свободы.

Если система имеет внутренние связи, то уравнение (30) оказывается непригодным для оценки величины внутренней энергии. Это объясняется тем, что каждая из функций f_i в формуле (30) имеет вполне определенное значение для данного количества заряда e_i . Но доля внутренней энергии u_i , приходящаяся на i -ую степень свободы, зависит от значений всех остальных зарядов (величина u_i , определяемая работой заряда e_i , зависит от значений обобщенной силы P_i , но обобщенная сила P_i в условиях связанных внутренних степеней свободы выражается значениями всех обобщенных зарядов). Поэтому формула (30) не однозначно определяет внутреннюю энергию системы, обладающей внутренними связями.

4. Общий вид уравнения состояния системы с одной внутренней степенью свободы

Самую простую форму имеет уравнение состояния, если система обладает всего одной внутренней степенью свободы. В этом случае уравнение состояния записывается следующим образом:

$$P = f (e). \quad (31)$$

Обобщенная сила является однозначной функцией обобщенного заряда. Конкретный вид функции f находится из опыта.

В качестве примера можно рассмотреть систему, обладающую термической внутренней степенью свободы. Для этой системы уравнение состояния следующее:

$$T = f_1(s).$$

Для системы с кинетической внутренней степенью свободы получим

$$\omega = f_2(k).$$

Аналитическая зависимость ω от k определяется формулой

$$\omega = \frac{G}{m} k = g k \text{ м/сек}, \quad (32)$$

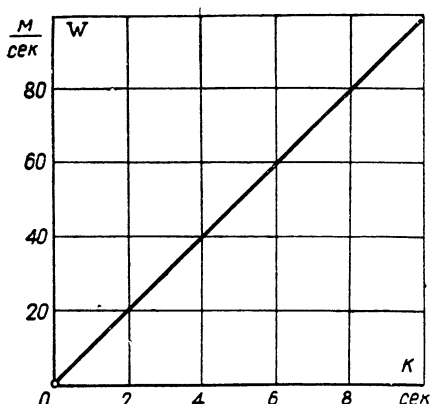
где g — ускорение силы тяжести.

Применительно к конкретной системе, состоящей из 1 кг воды, функции f_1 и f_2 представляются в виде кривых, изображенных на фиг. 5 и 6.

Если система обладает двумя или большим числом внутренних степеней свободы, то вопрос об аналитическом выражении состояния несколько усложняется. Это объясняется тем, что в общем случае среди полной совокупности m термодинамических форм движения материи, характерных для системы, могут быть как органически между собой связанные, так и несвязанные формы движения. Наличие связанных степеней свободы существенно изменяет всю картину и заметно отражается на форме уравнения состояния. Отсутствие связанных степеней свободы дает возможность пользоваться простейшими уравнениями типа (31).

5. Общий вид уравнения состояния системы без внутренних связей

Если внутри системы не существует никаких связей между различными термодинамическими формами движения материи (различными внутренними степенями свободы), тогда аналитическое выражение состояния (уравнение состояния) крайне упрощается. При этом состояние системы с любым числом m внутренних степеней свободы описывается следующей совокупностью m уравнений:



Фиг. 6. Зависимость скорости ω от удельного количества движения k системы.

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= f_1(e_1); \\ P_2 &= f_2(e_2); \\ &\vdots \\ P_m &= f_m(e_m). \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Конкретный вид функций $f_1, f_2, \dots, f_m$ находится из опыта. Согласно этим уравнениям каждая обобщенная сила является однозначной функцией только сопряженного с ней обобщенного заряда. Причем любое из уравнений (33) не отличается от уравнения (31) для системы с одной внутренней степенью свободы. Между собою уравнения (33), а следовательно, и обобщенные силы никак не связаны (что касается обобщенных зарядов, то они вообще являются величинами, не зависими одна по отношению к другой).

В качестве примера можно привести систему, обладающую термической, кинетической и гравитационной внутренними степенями свободы. Такой системой может служить любое тело, которое способно нагреваться, перемещаться в пространстве со скоростью ω и подниматься и опускаться (при этом с изменением расстояния от центра земли будет изменяться также сила притяжения, т. е. вес тела). Все эти внутренние степени свободы являются независимыми. Поэтому совокупность трех независимых уравнений состояния для этой системы должна иметь вид:

$$T = f_1(s);$$

$$\text{и} \quad \omega = f_2(k)$$

$$G = f_3(h),$$

где G — вес системы;

h — перемещение системы по вертикали.

Однако на практике чаще всего приходится иметь дело с системами, располагающими определенными внутренними связями между различными формами движения материи.

Заметим, что при отсутствии внутренних связей было бы неправильно каждую обобщенную силу выражать через все обобщенные заряды сразу, по типу калорического уравнения состояния (27). Например, если система обладает m несвязанными внутренними степенями свободы, то нельзя написать следующую совокупность уравнений:

$$P_1 = f_1(e_1; e_2; \dots; e_m);$$

$$P_2 = f_2(e_1; e_2; \dots; e_m);$$

$$\vdots$$

$$P_m = f_m(e_1; e_2; \dots; e_m).$$

Примером системы, в которой термодинамические формы движения не связаны между собой, является термо-кинетически-гравитационная. Для такой системы нельзя написать уравнения

$$T = f_1 (s; k; h);$$

$$\omega = f_2 (s; k; h)$$

и

$$G = f_3 (s; k; h).$$

Это объясняется тем, что абсолютная температура зависит от энтропии, но не зависит от количества движения системы и высоты; скорость зависит от количества движения, но не зависит от энтропии и высоты, а вес системы зависит от высоты, но не зависит от энтропии и скорости (релятивистскими эффектами пренебрегаем).

6. Общий вид уравнения состояния системы с внутренними связями

Если внутри системы имеются *органически связанные* между собой внутренние степени свободы, то положение существенно изменяется. Опыт показывает, что в этом случае каждый из обобщенных зарядов вызывает одновременное изменение всех связанных между собой термодинамических форм движения и как следствие — изменение всех обобщенных сил, сопряженных с этими формами движения.

Следовательно, каждая обобщенная сила испытывает соответствующие изменения от всех обобщенных зарядов, сопряженных со связанными формами движения. Иными словами, *каждая обобщенная сила является однозначной функцией всех обобщенных зарядов, относящихся к группе связанных между собой внутренних степеней свободы системы.*

Очень наглядно это свойство систем со связанными внутренними степенями свободы можно продемонстрировать на примере газа (система, обладающая двумя связанными степенями свободы — термической и механической). Предположим, что вначале на систему (газ) наложена термическая изоляция (между системой и окружающей средой нет обмена термическим зарядом). Тогда всякие изменения объема (механический заряд) будут сопровождаться одновременно изменениями давления (механическая внутренняя степень свободы) и температуры (термическая внутренняя степень свободы).

Если на эту систему наложить механическую изоляцию (между системой и окружающей средой нет обмена механическим зарядом, т. е. объем системы остается постоянным), тогда подвод и отвод от системы энтропии будет сопровождаться изменениями температуры и давления одновременно.

Рассмотренный пример подтверждает тот факт, что каждая из обобщенных сил — температура и давление — является однозначной функцией всех обобщенных зарядов — эн-

тропии и объема,— сопряженных со связанными внутренними степенями свободы системы.

Предположим, что изучаемая система обладает m внутренними степенями свободы, причем l из них связаны между собой. Тогда общая система уравнений состояния будет иметь вид

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= f_1(e_1; e_2; \dots; e_l); \\ P_2 &= f_2(e_1; e_2, \dots; e_l); \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ P_l &= f_l(e_1; e_2; \dots; e_l); \\ P_{l+1} &= f_{l+1}(e_{l+1}); \\ P_{l+2} &= f_{l+2}(e_{l+2}); \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ P_m &= f_m(e_m), \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

7. Общий вид уравнения состояния для связанных степеней свободы

Выделим из общей системы уравнений состояния (34) ту ее часть, которая относится к связанным внутренним степеням свободы. Находим

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= f_1(e_1; e_2; \dots; e_l); \\ P_2 &= f_2(e_1; e_2; \dots; e_l); \\ &\vdots \\ P_l &= f_l(e_1; e_2; \dots; e_l) \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Число уравнений в этой системе равно числу l связанных степеней свободы, причем каждая обобщенная сила является однозначной функцией всех l обобщенных зарядов. Обобщенные заряды представляют собой величины, не зависящие одна от другой (аргументы). Вместе с тем все они относятся к одной и той же группе связанных между собой внутренних степеней свободы системы.

Система уравнений (36) объединяет $2l$ переменных: l функций состояния (обобщенные силы) и l параметров состояния (обобщенные заряды). Систему из l уравнений с $2l$ переменными можно свести к одному уравнению с $l+1$ переменными. Это делается путем исключения из соответствующих уравнений одинаковых переменных. В ходе исключения переменных можно найти связь между любой парой или группой обобщенных сил. Окончательное уравнение состояния, содержащее $l+1$ переменную, записывается в виде

$$F(e_1; P_1; P_2; \dots; P_l) = 0. \quad (37)$$

Вообще говоря, это уравнение уже не дает однозначной связи между данной обобщенной силой и другими величинами. Примером может служить уравнение Ван-дер-Ваальса (§ 13), в котором давление является не однозначной функцией объема.

В частном случае системы, имеющей две связанные внутренние степени свободы, из уравнений состояния (36) найдем следующую совокупность уравнений состояния:

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= f_1(e_1; e_2); \\ P_2 &= f_2(e_1; e_2), \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

или

$$F(e_1; P_1; P_2) = 0. \quad (39)$$

Например, для газа, обладающего двумя связанными внутренними степенями свободы (термической и механической) из системы уравнений состояния (38) находим

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} T &= f_1(s; v) \\ p &= f_2(s; v). \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Из этих уравнений состояния можно исключить любой аргумент: s или v . Обычно предпочитают исключать удельную энтропию s , которую труднее всего наблюдать и измерять. В результате получается следующее общее уравнение состояния газа, аналогичное уравнению (39):

$$F(v; T; p) = 0. \quad (41)$$

Опыт позволяет установить конкретную форму этого уравнения.

Если система обладает тремя связанными внутренними степенями свободы, то из общих выражений (36) и (37) найдем

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= f_1(e_1; e_2; \dots; e_3); \\ P_2 &= f_2(e_1; e_2; \dots; e_3); \\ P_3 &= f_3(e_1; e_2; \dots; e_3) \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

$$\text{и} \quad F(e_1; P_1; P_2; P_3) = 0. \quad (43)$$

Для трех связанных степеней свободы уравнения состояния оказываются довольно сложными, поэтому на практике они употребляются сравнительно реже.

Ниже рассматриваются уравнения состояния для конкретных систем, располагающих различными внутренними степенями свободы.

§ 11. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С ОДНОЙ ВНУТРЕННЕЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ

1. Кинетические явления

В предыдущем параграфе было показано, что если в системе отсутствуют связи между термодинамическими формами движения материи, то каждую внутреннюю степень свободы можно рассматривать независимо от других. При этом уравнения состояния составляются для каждой внутренней степени свободы отдельно.

Рассмотрим уравнения состояния для систем, у которых имеется либо только одна внутренняя степень свободы (такие системы встречаются очень редко), либо несколько внутренних степеней свободы, не связанных между собой. Будем изучать различные явления. Начнем с кинетических, затем сделаем необходимые обобщения.

В случае кинетических явлений перемещения уравнение состояния определяется формулой (32)

$$\omega = gk. \frac{M}{x}$$

Калорическое уравнение состояния определяется выражением (29)

$$u = \frac{1}{2} gk^2,$$

или

$$u = \frac{1}{2} \omega k.$$

Аналогичные выражения получаются для кинетических явлений вращения (§ 2):

$$\omega = A M \quad (44)$$

и

$$U = \frac{1}{2} A M^2, \quad (45)$$

или

$$U = \frac{1}{2} \omega M,$$

где

$$A = \frac{1}{I}.$$

Здесь взяты не удельные, а полные величины M и U .

2. Деформационные явления

Явления растяжения и сжатия, кручения и изгиба всегда связаны с такой внутренней свободой системы, как термическая. Однако, если считать, что температура системы остается неизменной, то можно условно рассматривать эти явления отдельно от тепловых. В следующем параграфе они будут изучены более полно.

Согласно закону *Р. Гука* величина деформации при растяжении или сжатии пропорциональна действующей силе, т. е.

$$X = E x, \quad (46)$$

где X — сила, отнесенная к единице площади сечения стержня;

x — относительное удлинение стержня (удлинение стержня длиной, равной единице);

E — *модуль упругости*, или *модуль Юнга* (зависит от температуры и свойств тела).

Внутренняя энергия, обусловленная деформацией стержня,

$$U = \frac{1}{2} E x^2, \quad (47)$$

или

$$U = \frac{1}{2} X x.$$

Аналогичным образом для явлений кручения можно записать

$$M = A \varphi \quad (48)$$

и

$$U = \frac{1}{2} A \varphi^2, \quad (49)$$

или

$$U = \frac{1}{2} M \varphi,$$

где M — закручивающий момент;

φ — угол закручивания, отнесенный к единице длины стержня;

A — коэффициент пропорциональности.

3. Механические явления

Механические явления можно рассматривать отдельно от связанных с ними термических явлений только условно. Предположим, что температура газа остается постоянной. Тогда согласно закону Бойля—Мариотта уравнение состояния можно записать в виде

$$p = A \gamma, \quad (50)$$

где p — давление,

A — коэффициент пропорциональности (зависит от температуры и конкретных свойств газа);

γ — удельный вес газа;

$$\gamma = \frac{1}{v}.$$

Удельный вес γ можно рассматривать как весовую концентрацию вещества в некотором объеме системы.

4. Электрические явления

Электрическая форма движения также связана с термической. Поэтому, считая температуру постоянной, можно условно записать

$$\varphi = A q, \quad (51)$$

где φ — электрический потенциал системы (проводника),
 A — коэффициент пропорциональности;
 q — электрический заряд.

Калорическое уравнение состояния

$$U = \frac{1}{2} A q^2, \quad (52)$$

или

$$U = \frac{1}{2} \varphi q.$$

5. Поляризационные явления

При постоянной температуре для поляризационных явлений уравнение состояния имеет вид

$$E = A P, \quad (53)$$

где E — напряженность электрического поля;
 A — коэффициент пропорциональности;
 P — вектор поляризации.

Калорическое уравнение состояния

$$U = \frac{1}{2} A P^2, \quad (54)$$

или

$$U = \frac{1}{2} E P.$$

6. Магнитные явления

При постоянной температуре для магнитных явлений можно получить следующие уравнения:

$$H = A M \quad (55)$$

и

$$U = \frac{1}{2} A M^2, \quad (56)$$

или

$$U = \frac{1}{2} H M,$$

где H — напряженность магнитного поля;
 A — коэффициент пропорциональности;
 M — вектор намагничивания.

7. Термические явления

Для системы с одной термической внутренней степенью свободы в первом грубом приближении можно записать

$$T = As \quad (57)$$

и

$$U = \frac{1}{2} A s^2, \quad (58)$$

или

$$U = \frac{1}{2} T s,$$

где T — абсолютная температура;

A — коэффициент пропорциональности;

s — удельная энтропия.

Ход реальных кривых, изображенных на фиг. 5, показывает, что формулы (57) и (58) качественно правильно отражают общий характер зависимости величин T и u от энергии.

При написании формул (57) и (58) оставлен в стороне вопрос о «нулевом» значении энтропии и внутренней энергии (о значении этих величин при абсолютном нуле температуры). В данном случае этот вопрос не является существенным.

8. Обобщение формы уравнений

Приведенные примеры показывают, что при наличии только одной внутренней степени свободы уравнения состояния различных систем имеют одинаковый вид. Поэтому их можно обобщить и записать следующим образом:

уравнение состояния

$$P = A e_v, \quad (59)$$

калорическое уравнение состояния

$$u = \frac{1}{2} e_v^2, \quad (60)$$

или

$$u = \frac{1}{2} P e_v$$

где P — обобщенная сила;

A — коэффициент пропорциональности (константа уравнения состояния);

e_v — удельный обобщенный заряд (объемная концентрация заряда).

Обобщенная сила пропорциональна обобщенному заряду, внутренняя энергия — квадрату обобщенного заряда.

Уравнения (59) и (60) справедливы только для определенного класса явлений. В каждом отдельном случае возможность использования этих уравнений проверяется на опыте.

9. Анализ общих уравнений

Уравнение состояния (59) определяет всю возможную совокупность состояний данной системы. Если произвольно выбранные значения заряда e_v и обобщенной силы P не удовлетворяют уравнению (59), то это означает, что соответствующее состояние системы невозможно.

Уравнение (59) в известном смысле является уравнением состояния идеализированной системы. Состояние реальной системы во многих случаях отклоняется от состояния идеализированной системы, описываемого простейшей зависимостью (59). Примером могут служить соответствующие реальные кривые для воды, представленные на фиг. 5. Однако для всего дальнейшего это обстоятельство принципиального значения не имеет.

Для многих рассмотренных выше систем уравнение (59) имеет условный смысл, так как данная внутренняя степень свободы фактически связана в этих системах с другой внутренней степенью свободы — термической.

Если продифференцировать уравнение состояния (59), то получится уравнение состояния, записанное в дифференциальной форме. Имеем (величина A постоянна)

$$dP = A de_v.$$

Отнесем приращение величины обобщенного заряда к приращению обобщенной силы. Находим

$$\kappa = \frac{de_v}{dP}, \quad (61)$$

или

$$de_v = \kappa dP,$$

где

$$\kappa = \frac{1}{A}. \quad (62)$$

Величина κ представляет собой количество обобщенного заряда, который вызывает изменение обобщенной силы системы на единицу. Эту величину можно назвать *емкостью системы* по отношению к обобщенному заряду (более подробные сведения о емкости системы можно найти в главе VI). Емкость системы обратна константе A в уравнении состояния (59). Величина емкости зависит от свойств системы. При подводе обобщенного заряда к системе (т. е. при *заряджении* системы) количество заряда, потребного для изменения обобщенной силы на определенную величину, пропорционально емкости системы.

Из сказанного ясно, что при наличии одной внутренней степени свободы (или при отсутствии внутренних связей между различными формами движения материи, если внутренних степеней свободы несколько) заряджение системы обобщенным зарядом сопровождается изменением только данной формы

движения материи и никаких дополнительных эффектов не возникает (подвод заряда к системе вызывает возрастание обобщенной силы, отвод заряда от системы — уменьшение обобщенной силы). Поэтому такая система на практике может служить лишь аккумулятором соответствующего заряда. Никаких преобразований различных форм движения материи с помощью такой системы осуществить невозможно.

Характерным примером в этом отношении являются кинетическая и термическая системы. Кинетическая система может только запастись количеством движения и отдавать его, термическая система — запастись термический заряд и отдавать его. Что касается других рассмотренных систем, то в них каждая данная форма движения фактически связана с термической, поэтому к этим системам сказанное не относится.

Заметим, что в случае механических явлений в формуле (50) с обобщенной силой связан не обобщенный заряд, а величина, обратная обобщенному заряду (удельный вес). На первый взгляд кажется, что такая связь противоречит общему уравнению (59). Однако это противоречие можно устранить и непосредственно распространить уравнение (59) на механические явления, если рассмотреть особый процесс заряжения газа одновременно объемом и термическим зарядом.

Суть этого процесса заключается в следующем. К газу, заключенному в цилиндре с поршнем (фиг. 7) и имеющему первоначально нулевой объем и нулевую абсолютную температуру, подводят объем и термический заряд (попросту говоря, газ нагревается). На поршень сверху давит пружина, деформация которой пропорциональна силе.

В этих условиях давление и объем, а также температура и термический заряд газа будут связаны соотношениями

$$p = A_1 v$$

и

$$T = A_2 s,$$

где A_1 и A_2 — коэффициенты.

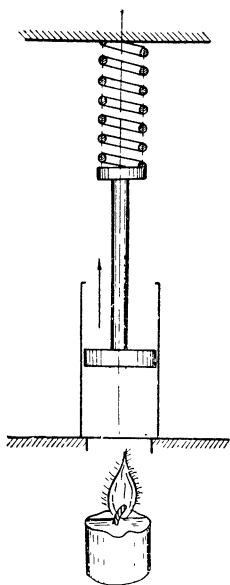
Как видим, эти соотношения являются частными выражениями общего уравнения состояния (59).

Кроме того, для механических явлений обобщенным зарядом может служить также непосредственно удельный вес. Этот вопрос рассмотрен в § 61.

§ 12. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С ДВУМЯ СВЯЗАННЫМИ ВНУТРЕННИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Роль связанных внутренних степеней свободы

Системе с одной внутренней степенью свободы отвечает наиболее простое уравнение состояния, отражающее процесс



Фиг. 7. Процесс «заряжения» газа объемом и термическим зарядом.

заряжения системы соответствующим обобщенным зарядом. Наличие двух связанных внутренних степеней свободы существенно усложняет задачу. Это объясняется тем, что зарядение системы может происходить независимо двумя зарядами в любой последовательности, причем каждый из зарядов одновременно влияет на величину обеих обобщенных сил — уравнение (38).

Вместе с тем наличие связанных степеней свободы дает возможность осуществлять процессы взаимного преобразования различных форм движения материи. Благодаря такой возможности системы со связанными внутренними степенями свободы приобретают исключительный теоретический и практический интерес. Термостатика, термокинетика и собственно термодинамика по сути дела посвящены именно изучению свойств систем с внутренними связями и методов, которые позволяют с помощью этих систем осуществлять необходимые преобразования.

Под этим углом зрения особенно важную роль приобретают уравнения состояния, ибо они характеризуют количественную сторону взаимного влияния внутренних степеней свободы системы и, следовательно, определяют количественную сторону процессов взаимного преобразования различных форм движения материи.

Наиболее простыми свойствами и соответственно наиболее простыми уравнениями состояния обладают системы с двумя связанными внутренними степенями свободы. Такие системы находят самое широкое применение на практике. В настоящем параграфе изучаются уравнения состояния этих систем.

2. Термические уравнения состояния

Выше уже отмечалось, что термическая форма движения является одной из самых универсальных среди всех микрофизических форм движения. Поэтому очень часто она оказывается органически связанной с другими формами движения.

На практике широко используются системы, в которых термическая внутренняя степень свободы связана с другими степенями свободы. Соответствующее уравнение, описывающее состояние любой такой системы, называется *термическим уравнением состояния*.

Рассмотрим несколько конкретных примеров термических уравнений состояния, относящихся к системам с двумя внутренними степенями свободы. Во всех случаях будем иметь дело с идеализированными системами, для которых форма уравнений оказывается наиболее простой.

3. Термдеформационная система

Предположим, что система обладает двумя связанными внутренними степенями свободы — термической (явления нагрева и охлаждения) и деформационной (явления упругого растяжения и сжатия, кручения и изгиба).

Опыт показывает, что тепловое состояние влияет на упругие свойства тела, а состояние упругой деформации — на тепловые свойства тела. Для конкретности рассмотрим уравнение состояния, относящееся к системе — упругому стержню длиной l и поперечного сечения F , которая подвергается нагреву и охлаждению (термическая степень свободы) и упругому растяжению и сжатию (деформационная степень свободы).

Согласно предыдущему [формулы (38) и (39)] соответствующие уравнения состояния для термдеформационной системы должны иметь вид

$$\begin{aligned} T &= f_1(s; x) \\ \text{или} \quad X &= f_2(s; x); \\ F(x; T; X) &= 0, \end{aligned} \tag{63}$$

где x — величина деформации;
 X — сила.

По установившейся традиции третье уравнение было получено из двух первых путем исключения термического заряда s (энтропии).

В наиболее простом случае (назовем этот случай идеальным) уравнение состояния (63) упругого стержня может быть записано в следующей форме:

$$X = B x \Theta, \tag{64}$$

где B — постоянная, принимающая различные значения в зависимости от конкретных свойств стержня;
 Θ — температура, отсчитываемая от температуры плавления материала стержня;

$$\Theta = T_{\text{пл}} - T;$$

$T_{\text{пл}}$ — температура плавления;
 T — температура стержня.

Как видим, форма уравнения состояния (64) для идеальной термдеформационной системы отличается большой простотой. Уравнение (64) может быть получено из уравнения

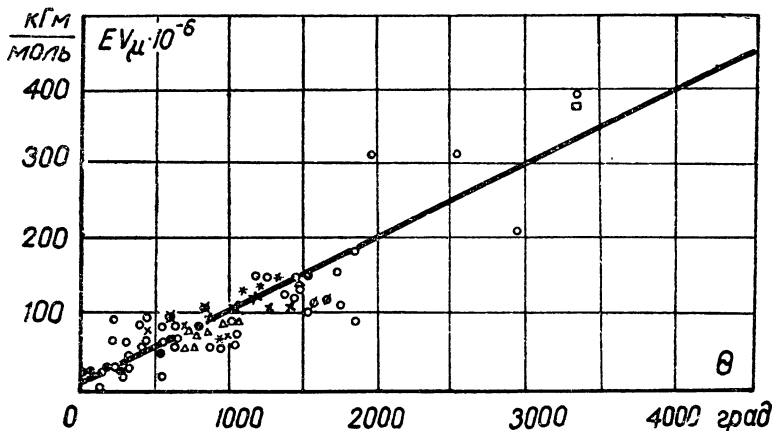
(46), если в нем модуль упругости E выразить через температуру.

При теоретическом определении зависимости величины E от температуры T предполагается, что стержень изготовлен из кристаллического твердого тела и находится при достаточно высокой температуре. В этих условиях тепловые свойства материала стержня подчиняются законам Дюлонга и Пти (атомная теплоемкость всех химически простых кристаллических твердых тел при достаточно высокой температуре равна $6 \text{ ккал/моль } ^\circ\text{C}$) и Джоуля и Коппа (молярная теплоемкость твердых соединений равна сумме атомных теплоемкостей элементов, входящих в состав этих соединений). Кроме того, считается, что деформация стержня подчиняется закону упругости Гука (величина деформации пропорциональна действующей силе). В рассматриваемом идеальном случае справедливо уравнение¹

$$EV_\mu = k\Theta, \quad (65)$$

где E — модуль упругости, или модуль Юнга (численно равен давлению, вызывающему удлинение стержня вдвое);
 V_μ — начальный объем стержня (в данной формуле равен объему моля);
 k — постоянный коэффициент ($k \cong 10^5 \text{ кгм/моль } ^\circ\text{C}$).

Опытная зависимость произведения величин EV_μ от температуры Θ для различных металлов приведена на фиг. 8 в виде точек; прямая соответствует расчету по формуле (65).



Фиг. 8. Зависимость произведения EV_μ от температуры Θ (точками показаны опытные данные для различных металлов).

Подставим значение модуля упругости E из выражения (65) в уравнение (46). Получим

$$X = Bx\Theta,$$

¹ А. И. Вейник, Термодинамическая теория упругости, ДАН БССР, т. 1, № 2, 1957, стр. 50.

где

$$B = \frac{k}{V_\mu}$$

Найденная формула соответствует уравнению состояния (64).

4. Термомеханическая система

Рассмотрим теперь систему, у которой имеются две связанные внутренние степени свободы — термическая и механическая. Типичной термомеханической системой служит газ. Наиболее простое по форме уравнение состояния получается для идеального газа, так как в идеальном газе не учитываются некоторые из свойств реального газа, слабо влияющие на количественные закономерности.

Для идеального газа уравнение состояния, записанное в форме уравнения (41), имеет вид

$$pv = RT, \quad (66)$$

где R — газовая постоянная, имеющая для каждого газа вполне определенное значение.

Это уравнение было впервые получено Бенда Клапейроном в 1834 г. и носит его имя.

Уравнение состояния (66) можно также записать в форме

$$p = R \gamma T. \quad (67)$$

где γ — удельный вес газа.

Это уравнение может быть получено из уравнения (50), если в нем положить $A=RT$.

Опыт показывает, что уравнение состояния (67) тем точнее описывает состояние реального газа, чем выше его температура и меньше давление. В § 13 дается подробный анализ уравнения (67).

В заключение отметим разницу, существующую между термомеханической и термодформационной системами. В термомеханической системе рассматриваются изменения термического (энтропия) и механического (объем) зарядов. В термодформационной системе изучаются изменения термического (энтропия) и деформационного (перемещение) зарядов. Причем в данном случае перемещение характеризует только упругие свойства системы (по существу здесь находится связь между модулем упругости и температурой).

Термодформационная система также испытывает некоторые механические изменения (изменения объема, обусловленные так называемым термическим расширением тела). Однако эти изменения незначительны и ими можно пренебречь (т. е. в термодформационной системе можно пренебречь влиянием механической внутренней степени свободы).

5. Термоэлектрическая система

Если система обладает термической и электрической внутренними связанными степенями свободы, то для определения вида уравнения состояния можно обратиться к классической электронной теории электропроводности П. Друде и Г. Лоренца. Согласно этой теории давление электронного газа в металле

$$p = knT, \quad (68)$$

где k — коэффициент;

n — число свободных электронов в единице объема.

Число свободных электронов определяет величину заряда q , а заряд, в свою очередь, согласно формуле (51) определяет электрический потенциал ϕ системы. Поэтому уравнение состояния термоэлектрической системы перепишем в виде

$$\phi = BqT, \quad (69)$$

где B — коэффициент.

Как видим, это уравнение является конкретной формой выражения общего уравнения

$$F(q; T; \phi) = 0, \quad (70)$$

написанного по типу соотношения (39).

Необходимо отметить, что уравнения (68) и (69) справедливы только для идеализированных систем.

6. Термополяризационная система

Если система обладает двумя связанными внутренними степенями свободы — термической и поляризационной, — то совокупность уравнений состояния для такой системы будет иметь вид

$$T = f_1(s; P)$$

или

$$E = f_2(s; P);$$

$$F(P; T; E) = 0, \quad (71)$$

где P — вектор поляризации;

E — напряженность электростатического поля.

В уравнении (71) по-прежнему исключена энтропия.

Опыт показывает, что, например, в случае полярных жидкостей и газов, для которых диэлектрическая постоянная ϵ может быть приближенно выражена с помощью соотношения

$$\epsilon = \frac{C}{T} + 1, \quad (72)$$

где C — постоянный коэффициент,

уравнение состояния (71) приобретает следующую весьма простую форму:

$$E = BPT. \quad (73)$$

Здесь B — постоянный коэффициент.

7. Термомагнитная система

Предположим, что система обладает двумя связанными внутренними степенями свободы — термической и магнитной. Тогда в соответствии с уравнениями состояния (38) и (39) можно написать

$$T = f_1(s; M);$$

$$H = f_2(s; M)$$

и

$$F(M; T; H) = 0, \quad (74)$$

где M — вектор намагничивания;

H — напряженность внешнего магнитного поля.

Конкретная форма уравнения (74) находится из опыта. В простейшем случае для идеального магнетика будем иметь

$$H = BM\Theta, \quad (75)$$

где B — постоянный коэффициент;

Θ — температура, отсчитываемая от так называемой точки Кюри.

Напомним, что напряженность магнитного поля и вектор намагничивания связаны соотношением [формула (55)]

$$M = \chi H,$$

где χ — магнитная восприимчивость;

$$\chi = \frac{1}{A}.$$

Согласно закону Кюри-Вейса

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (76)$$

где C — константа Кюри;

θ — точка Кюри.

Из двух последних выражений находим

$$H = BM\Theta,$$

где

$$B = \frac{1}{C};$$

$$\Theta = T - \theta.$$

Именно в таком виде записано уравнение состояния (75).

8. Термоосмотическая система

В слабом растворе молекулы растворенного вещества ведут себя как молекулы идеального газа. Парциальное давление (§ 20) этого своеобразного «газа» называют *осмотическим давлением* (греческое слово *osmos* — толчок, давление). Связь

между осмотическим давлением p , концентрацией растворенного вещества C и абсолютной температурой T дается формулой Я. Вант-Гоффа, установленной им в 1886 г. Эта формула (уравнение состояния для термоосмотической системы) имеет вид

$$p = RCT, \quad (77)$$

где R — газовая постоянная;

C — концентрация (количество растворенного вещества, содержащегося в единице объема раствора).

Уравнение Вант-Гоффа имеет прямое сходство с уравнением (67) Клапейрона для идеального газа.

9. Термодиффузионная система

Разность осмотических давлений в различных точках раствора приводит к возникновению процессов, которые сопровождаются выравниванием концентрации растворенного вещества (диффузия вещества; латинское слово *diffusio* — развигие). Однако установлено, что в общем случае диффузия происходит под действием разности химических потенциалов (§ 27). Поэтому для идеализированной термодиффузионной системы можно записать

$$\mu = BCT, \quad (78)$$

где μ — химический потенциал;

B — коэффициент;

C — концентрация диффундирующего вещества.

Можно предполагать, что уравнение состояния (78) применимо также для некоторых термохимических систем.

10. Обобщение формы термического уравнения состояния

Приведенные многочисленные примеры для различных систем показывают, что в некоторых идеализированных условиях должно быть справедливо следующее общее уравнение состояния:

$$P = Be_v T, \quad (79)$$

где P — рассматриваемая обобщенная сила;

B — коэффициент, учитывающий свойства системы;

e_v — плотность (концентрация) обобщенного заряда, сопряженного с данной обобщенной силой P (обобщенный заряд, содержащийся в единице объема системы);

T — абсолютная температура (в отдельных случаях величина T не есть абсолютная температура, тогда она выражается через абсолютную температуру по особым правилам).

Уравнение состояния (79) может быть получено из уравнения состояния (59), если в нем расшифровать связь между коэффициентом A и температурой.

Уравнение (79) применимо для большого класса идеализированных систем, у которых термическая форма движения материи органически связана с определенной другой формой движения (две связанные внутренние степени свободы). Оно определяет всю совокупность возможных состояний любой данной системы этого класса. Если произвольно выбранные значения заряда и обобщенных сил не удовлетворяют уравнению (79), то это должно означать, что соответствующего состояния системы в природе не существует.

Анализ простейшего уравнения состояния (79) позволяет выявить очень многие важные стороны процессов взаимного преобразования различных форм движения материи. Соответствующий анализ выполняется в последующих главах книги.

В дальнейшем много внимания уделяется газам. Поэтому ниже дается подробный анализ термического уравнения состояния для газа.

§ 13. АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗА

1. Идеальный газ

Выше было показано, что очень простое уравнение состояния получается, если возможно отвлечься от ряда особенностей в строении реального газа и не учитывать, таким образом, некоторые из свойств, слабо влияющих на количественные закономерности. Наиболее характерным примером в этом отношении является идеальный газ, который представляет собой совокупность материальных точек (молекул или атомов), находящихся в хаотическом движении. Эти точки рассматриваются как абсолютно упругие тела; они обладают нулевым объемом и лишены сил взаимодействия.

Понятие об идеальном газе является, конечно, абстракцией, в которой свойства реальных газов отражены лишь с известным приближением. Однако модель идеального газа является результатом предельного развития тех свойств, которые обнаруживает спыт у реальных газов. Поэтому законы идеального газа (которые иногда называются предельными газовыми законами) качественно правильно определяют свойства реальных газов.

Степень расхождения свойств реальных газов и их идеализированной модели зависит от конкретных условий, в которых находится газ (от величин термического и механического зарядов или, как следствие, от температуры и давления), и в данных условиях различна для разных газов. Законы идеального газа тем точнее определяют поведение реальных газов, чем ниже давление и выше температура. В обычных условиях

весьма точно следуют законам идеального газа водород и гелий.

Как уже упоминалось, уравнение состояния для идеального газа может быть теоретически найдено на основе молекулярно-кинетических соображений. Однако в феноменологической термодинамике эти вопросы не рассматриваются. Ниже (§ 59) уравнение состояния для идеального газа выводится на основе макрофизических представлений (на основе известных газовых законов). Здесь для анализа воспользуемся уже готовым выражением (66)

$$pv = RT.$$

Напомним, что R представляет собой газовую постоянную, которая имеет различные значения в зависимости от конкретных свойств газов. Температура T отсчитывается по абсолютной шкале (Кельвина).

Уравнение состояния (66), как и всякое другое уравнение состояния, описывает всю возможную совокупность состояний данной системы. В рассматриваемом случае системой служит идеальный газ (система, обладающая двумя связанными внутренними степенями свободы — термической и механической). Следовательно, у идеального газа возможны только такие состояния, которые отвечают соотношению (66).

Любая совокупность значений величин p , v , R и T , которая не удовлетворяет равенству (66), не может характеризовать состояние идеального газа. Иными словами, природа идеального газа не допускает состояний, соответствующих таким значениям величин p , v , R и T .

Уравнение (66) написано для единицы весового количества газа (1 кг). Уравнение для произвольного количества газа получается непосредственно путем умножения обеих частей уравнения (66) на вес газа G .

Имея в виду, что

$$V = vG,$$

находим

$$pV = GRT. \quad (80)$$

Пользуясь этой формой уравнения состояния, можно получить теперь новый результат, имеющий важное значение для теории идеального газа.

Для заданных условий (заданных s и v или p и T) объем V определяется произведением GR . Отсюда следует, что для различных газов, занимающих равные объемы при заданных условиях, произведение из веса газа на газовую постоянную имеет одинаковое значение.

Но веса газов пропорциональны их молекулярным весам, так как по закону Авогадро при одинаковых температуре и

давлении в равных объемах любых газов содержится равное число молекул. Следовательно, произведение μR должно иметь одинаковые значения для всех газов, независимо от их индивидуальных свойств.

Произведение μR называется *универсальной газовой постоянной*. Введем для этой величины обозначение

$$\mu R = R_{\mu}.$$

Если в уравнении (80) положить $G = \mu$ (т. е. написать уравнение для μ кг газа), то оно приводится к виду

$$p v \mu = \mu R T,$$

или

$$p V_{\mu} = R_{\mu} T. \quad (81)$$

Индексом μ при V отмечено, что рассматривается объем газа, взятого в количестве μ кг. Как уже упоминалось, весовое количество газа, численно равное его молекулярному весу, называется *молем*. Следовательно V_{μ} есть объем моля.

Решая уравнение (81) относительно V_{μ} , находим

$$V_{\mu} = R_{\mu} \frac{T}{p}.$$

Объем моля вполне определяется давлением и температурой газа и совершенно не зависит от его свойств.

Объем моля любого газа при *нормальных физических условиях* ($p = 1$ физ. атм $= 760$ мм рт. ст. $= 10333$ кг/м² и $t = 0^{\circ}\text{C}$ или $T = 273^{\circ}\text{K}$)

$$V_{\mu} = 22,4 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Нормальные технические условия отличаются от нормальных физических. При нормальных технических условиях ($p = 1$ ата $= 735$ мм рт. ст. $= 10000$ кг/м² и $t = 15^{\circ}\text{C}$ или $T = 288^{\circ}\text{K}$)¹ объем моля

$$V_{\mu} = 24,4 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Для практических расчетов удобнее применять *нормальный кубический метр*, обозначаемый через *нм*³. Нормальный кубический метр — это такое весовое количество газа, который при нормальных физических условиях занимает объем, равный 1 м³. Величина

$$1 \text{ нм}^3 = \frac{1}{12,4} \text{ моля} = \frac{\mu}{22,4} \text{ кг};$$

$$1 \text{ моль} = 22,4 \text{ нм}^3 = \mu \text{ кг}.$$

¹ Давления, отсчитываемые от абсолютного нуля давления, обозначаются через ата.

Из предыдущего следует, что R_μ является универсальной константой, значение которой зависит только от выбора единиц измерения. В технической системе единиц

$$R_\mu = \mu R = 848 \text{ кГм/моль } ^\circ\text{С}. \quad (82)$$

Реальные газы, с которыми приходится иметь дело на практике (воздух, продукты сгорания и т. д.), отличаются более сложным микростроением, чем принимается в модели идеального газа. Соответственно у них сложнее те внутримолекулярные и внутриатомные процессы, которые проявляются через макрофизические свойства газа. Поэтому для реальных газов уравнения состояния должны иметь более сложный вид. Однако опыт показывает, что с достаточной для практических целей точностью уравнение (66) может быть использовано также при исследовании реальных газов. Благодаря этому все расчеты существенно упрощаются.

2. Реальный газ

После появления в свет уравнения (66) было сделано много попыток составить уравнение состояния для реального газа. В настоящее время известно до двухсот таких различных уравнений. Наиболее широкое распространение получило уравнение Я. Ван-дер-Ваальса (1873 г.):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (83)$$

где a и b — константы, зависящие от природы газа.

Это уравнение учитывает силы межмолекулярного взаимодействия и собственный объем молекул.

Поправка $\frac{a}{v^2}$, называемая *внутренним (молекулярным)* давлением, характеризует силы взаимного притяжения молекул, которое действует таким же образом, как и внешнее давление p .

Рассмотрим микрофизическую природу этой поправки. Как известно, реальные молекулы, в отличие от молекул идеального газа, обладают силами взаимного притяжения. Эти силы возрастают при уменьшении расстояния между молекулами.

Молекулы, которые расположены внутри системы (рассматриваемого объема газа), испытывают одинаковое притяжение в различных направлениях, поэтому соответствующие силы уравниваются. Молекулы, находящиеся у поверхности системы, притягиваются только внутрь газа. Следовательно, поверхностный слой газа испытывает притяжение внутрь системы. Найдем величину этого притяжения.

Число молекул, которые притягивают поверхностный слой изнутри, пропорционально плотности $\left(\text{удельному весу } \gamma = \frac{1}{v}\right)$ газа. Число молекул поверхностного слоя, которые притягиваются внутренними слоями, пропорционально той же плотности $\left(\text{величине } \frac{1}{v}\right)$. Следовательно, дав-

ление (сила, отнесенная к единице поверхности), обусловленное молекулярным притяжением, пропорционально произведению

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{v} = \frac{1}{v^2}$$

или равно величине

$$\frac{a}{v^2},$$

где a — коэффициент пропорциональности.

Это давление носит название молекулярного, или внутреннего.

У идеального газа нет сил межмолекулярного притяжения. Однако с помощью уравнения состояния (66), найденного для идеального газа, можно описать состояние и реального газа. Для этого необходимо эффект притяжения поверхностного слоя молекул в реальном газе заменить эффектом внешнего давления на идеальный газ. Очевидно, если на идеальный газ создать дополнительное давление, равное $\frac{a}{v^2}$, то это будет равноценно тому, как если бы поверхно-

стный слой молекул притягивался внутрь с тем же давлением $\frac{a}{v^2}$.

Таким образом, эффект притяжения молекул, наблюдаемый в реальном газе, можно учесть с помощью введения в уравнение (66) для идеального газа поправки $\frac{a}{v^2}$. Имеем

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) v = R T.$$

Поправка b , входящая в уравнение Ван-дер-Ваальса, учитывает влияние *собственного объема молекул*. Она соответствует тому минимальному объему, который может занять газ при очень сильном сжатии.

У идеального газа размеры молекул равны нулю, поэтому весь объем v , занимаемый газом, представляет собой ту область пространства, в котором хаотически движутся молекулы. В реальном газе каждая молекула занимает определенный объем (размеры реальных молекул не равны нулю). Сумма объемов всех молекул газа составляет b . Объем пространства, в котором могут свободно перемещаться молекулы реального газа, определяется разностью $v - b$.

Следовательно, чтобы с помощью уравнения (66) описать состояние реального газа с учетом собственного объема молекул, надо в уравнение (66) ввести поправку b . Находим

$$p(v - b) = RT.$$

Учет взаимного притяжения молекул и их объема осуществляется путем введения в уравнение (66) обеих поправок $\left(\frac{a}{v^2} \text{ и } b \right)$ одновременно. Получаем

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT.$$

Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса лучше описывает свойства реального газа, чем уравнение состояния (66), но для решения многих практических задач точность его недостаточна.

Главное преимущество уравнения (83) заключается в том, что оно качественно правильно описывает свойства вещества

в жидком и газообразном состояниях одновременно. Именно поэтому оно широко используется как основа для получения более точных уравнений состояния реального газа.

В настоящее время имеются уравнения состояния, весьма точно описывающие свойства различных реальных газов, однако для технических расчетов эти уравнения обычно не применяются ввиду их сложности.

В дальнейшем при изучении свойств газов будет использовано уравнение состояния (66) идеального газа, как наиболее простое. Полученные выводы будут распространяться на реальные газы.

§ 14. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С ТРЕМЯ СВЯЗАННЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Общие замечания

В предыдущем параграфе были рассмотрены системы с двумя связанными внутренними степенями свободы, причем во всех случаях одной из степеней свободы была термическая. Существуют и такие системы, в которых связаны между собою некоторые другие формы движения материи, исключая термическую. Однако подобные системы встречаются сравнительно редко.

Известно большое количество систем, в которых имеются три и больше связанных внутренних степеней свободы. Если система обладает тремя связанными степенями свободы, то ее состояние в общем виде описывается уравнениями (42) или (43). Если количество степеней больше трех, то надо пользоваться общими уравнениями (36) или (37). Конкретный вид уравнений состояния находится из опыта.

Очень часто в число связанных внутренних степеней свободы входит термическая степень свободы.

2. Примеры различных систем

В качестве примера системы с тремя связанными внутренними степенями свободы можно привести *концентрационный элемент* (источник электрического тока), в котором взаимно связаны диффузионная, электрическая и термическая формы движения материи.

Другим примером могут служить кристаллы (турмалина и т. п.), обладающие *пьезоэлектрическим* (греческое слово *piezō* — давя) и *пирозлектрическим* (греческое слово *pyr* — огонь) свойствами. В первом случае поляризация кристалла происходит под действием растяжения или сжатия, во втором — под действием нагрева или охлаждения. Такой кристалл представляет собой систему, в которой связаны дефор-

мационная, поляризационная и термическая внутренние степени свободы.

В магнетике между собою связаны деформационная, магнитная и термическая внутренние степени свободы.

Можно привести еще много подобных же примеров. Во всех этих случаях опыт позволяет установить конкретные формы рассмотренного выше общего уравнения состояния (42) или (43). Однако для трех (и больше) связанных степеней свободы конкретные уравнения состояния получаются довольно сложными, поэтому здесь они не приводятся.

ГЛАВА V

ГРАФИЧЕСКОЕ ОТОБРАЖЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

§ 15. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ДИАГРАММ

1. Фигуративная точка

Термодинамический анализ различных задач обычно принято сопровождать наглядным графическим представлением исследуемых величин (параметров и функций состояния). В соответствующей системе координат любая точка отображает определенные значения этих величин. В общем случае одновременно могут изучаться один или несколько параметров или функций состояния.

Рассматриваемая точка, с помощью которой на диаграмме графически представляются параметры и функции состояния, называется *отображающей*, или *фигуративной*.

2. Типы диаграмм

Всего различают три основных типа диаграмм в зависимости от того, какие термодинамические величины откладываются на их координатных осях.

Первый тип диаграмм соответствует случаю, когда на осях координат в качестве *аргументов* и *функций* откладываются только *параметры состояния* системы (обобщенные заряды). Такую диаграмму можно по праву назвать *диаграммой состояния системы*, ибо обобщенные заряды представляют собой количественные меры состояния, а отображающая точка определяет их конкретные значения.

Например, для газа, обладающего двумя внутренними степенями свободы — термической и механической, — диаграмма состояния изображается на плоскости и имеет две координатные оси. Одна ось соответствует энтропии (термический заряд), другая — объему (механический заряд). Любая точка

на этой диаграмме полностью отображает состояние (термодинамические свойства) рассматриваемой системы.

Второй тип диаграмм отображает зависимость функций состояния от параметров состояния. *Аргументами* на этих диаграммах являются *обобщенные заряды, функциями — функции состояния*. В качестве функций состояния могут служить обобщенные силы, внутренняя энергия и т. д.

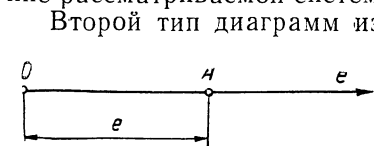
Наиболее распространенными диаграммами этого типа являются диаграммы $e - P$, где в качестве аргумента используется удельный обобщенный заряд, а в качестве функции — сопряженная с ним обобщенная сила¹. Примером таких диаграмм, изображаемых на плоскости, являются диаграммы, в которых абсолютная температура определяется в виде функций от термического заряда (энтропии), давление — в виде функции от механического заряда (объема), электрический потенциал — в виде функции от электрического заряда и т. д.

Третий тип диаграмм соответствует случаю, когда на координатных осях откладываются только *функции состояния*. В качестве примера можно сослаться на диаграммы, в которых давление или внутренняя энергия являются функцией, а температура — аргументом.

§ 16. ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ВНУТРЕННИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

1. Одна степень

Если система обладает только одной внутренней степенью свободы, то диаграмма состояния (первый тип диаграмм) представляет собой ось, на которой откладываются значения обобщенного заряда (фиг. 9). Фигуративная точка A определяет конкретное значение удельного обобщенного заряда e и поэтому полностью характеризует термодинамическое состояние рассматриваемой системы.

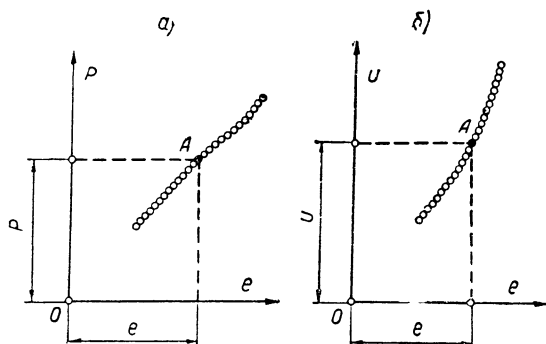


Фиг. 9. Диаграмма состояния системы с одной внутренней степенью свободы (первый тип диаграммы).

Второй тип диаграмм изображен на фиг. 10. Здесь обобщенная сила и внутренняя энергия представлены в виде функции от обобщенного заряда. Фигуративная точка A на этих диаграммах определяет не только состояние (термодинамические свойства) системы, но также и такие ее дополнительные термодинамические характеристики, как P и u . В данном случае любому конкретному значению обобщенного заряда

¹ Если характер диаграммы определяется буквами (например, диаграмма $e - P$), то первая буква обозначает *аргумент* (соответствующая величина откладывается на *оси абсцисс*), а вторая — *функцию* (соответствующая величина откладывается на *оси ординат*).

(параметр состояния) отвечают вполне определенные конкретные значения обобщенной силы и внутренней энергии (функции состояния). Это объясняется тем, что обобщенный заряд однозначно определяет все функции состояния. Возможные значения величин e , P и u изображены на фиг. 10 светлыми кружочками.



Фиг. 10. Зависимость обобщенной силы (а) и внутренней энергии (б) системы от обобщенного заряда (второй тип диаграммы).

На фиг. 5 представлены зависимости абсолютной температуры и удельной внутренней энергии от удельной энтропии для системы (1 кг воды), обладающей одной — термической — внутренней степенью свободы.

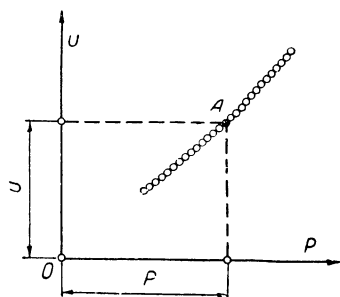
Третий тип диаграммы показан на фиг. 11, где внутренняя энергия (функция состояния) представлена в виде функции от обобщенной силы (функция состояния).

Для системы, обладающей одной внутренней степенью свободы, диаграмма этого типа косвенно определяет состояние системы, ибо обобщенная сила однозначно связана с обобщенным зарядом (заданному значению обобщенной силы отвечает вполне определенное значение обобщенного заряда).

На фиг. 12 приведен конкретный пример диаграммы третьего типа для 1 кг воды.

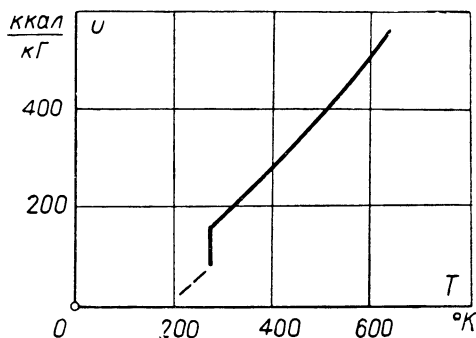
2. Две степени

В случае системы, обладающей двумя внутренними степенями свободы, первый тип диаграммы (диаграмма состояния)



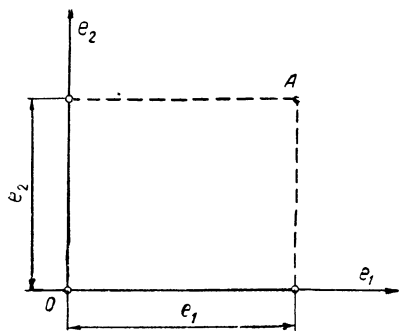
Фиг. 11. Зависимость внутренней энергии от обобщенной силы (третий тип диаграммы).

изображается на плоскости (фиг. 13). Любая фигуративная точка A на этой плоскости соответствует определенному состоянию системы, так как задание положения фигуративной точки по существу сводится к заданию значений двух обобщенных зарядов — e_1 и e_2 .



Фиг. 12. Зависимость величины u от T для воды.

Примером может служить термомеханическая система (обладающая двумя внутренними степенями свободы — термической и механической). Применительно к этой системе по одной оси координат следует откладывать значения термического заряда (энтропии), по другой оси координат — значения механического заряда (объема).



Фиг. 13. Диаграмма состояния системы, обладающей двумя внутренними степенями свободы (первый тип диаграммы).

Второй тип диаграммы для системы с двумя внутренними степенями свободы имеет такой же вид, как показано на фиг. 10. Только в этом случае количество диаграмм значительно возрастает, ибо каждая функция состояния (P_1 , P_2 , u и т. д.) может быть выражена либо через обобщенный заряд e_1 , либо через обобщенный заряд e_2 . На практике обычно принято пользоваться диаграммами $e_1—P_1$ и $e_2—P_2$, на которых связаны между собой сопряженные заряд и сила.

Необходимо отметить, что при двух внутренних степенях свободы кривая на любой данной диаграмме типа $e—P$ или $e—u$ может иметь различный характер в зависимости от того, какие значения приобретает второй обобщенный заряд. Иными словами, задания одного обобщенного заряда еще недоста-

точно для однозначного определения состояния системы и, следовательно, для однозначного определения соответствующих функций состояния (P и u).

Вопрос о том, достаточно ли задать одновременно две величины: e и P или e и u (т. е. одну из диаграмм второго типа), чтобы однозначно определить состояние системы, решается положительно или отрицательно в зависимости от конкретных свойств рассматриваемой системы. В общем случае знания одной из диаграмм типа $e-P$ или $e-u$ для определения состояния системы еще недостаточно.

Однозначное определение состояния с помощью диаграммы второго типа возможно лишь при условии, если обе внутренние степени свободы связаны между собой общим микрофизическим (молекулярным) механизмом (как, например, связаны термическая и механическая внутренние степени свободы в газе). Если внутренней связи между обеими степенями свободы нет, то ни одна из диаграмм второго типа однозначно определить состояние системы не может.

Примером служит термокинетическая система (обладает термической и кинетической внутренними степенями свободы), состоящая из воды весом 1 кг. Явления нагрева и охлаждения в такой системе протекают независимо от явлений перемещения в пространстве. Для определения состояния этой системы необходимо иметь две диаграммы типа $e - P$ или $e - u$ с тем, чтобы были известны оба обобщенных заряда одновременно (e_1 и e_2).

Конкретно в случае термокинетической системы надо знать термический (энтропия) и кинетический (количество движения) заряды. Соответствующая диаграмма $s-T$ (термическая внутренняя степень свободы) для этой системы приведена на фиг. 5, а диаграмма $k-\omega$ (кинетическая внутренняя степень свободы) — на фиг. 6. В совокупности обе эти не связанные между собой диаграммы однозначно определяют состояние термокинетической системы.

При двух внутренних степенях свободы диаграмм третьего типа может быть несколько. Возможны диаграммы: P_1-P_2 , P_1-u , P_2-u и т. д. Как и в диаграммах второго типа, характер кривых на них зависит от состояния системы, т. е. от конкретных значений двух обобщенных зарядов— e_1 и e_2 . Одна из диаграмм третьего типа может однозначно определить состояние системы лишь при условиях, которые были оговорены применительно к диаграммам второго типа.

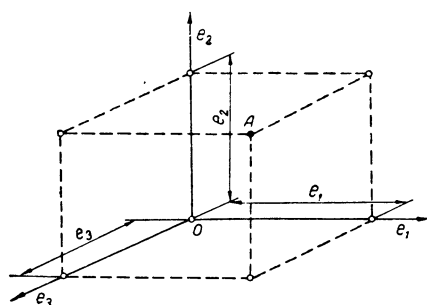
3. Три степени

Диаграмма состояния (первый тип диаграммы) изображается в трехмерной системе координат (фиг. 14). Любая фигуративная точка A на этой диаграмме однозначно определяет состояние системы, а следовательно, и все функции состояния.

Диаграммы второго и третьего типов могут иметь прежний вид (изображаться на плоскости). Тогда в отличие от предыдущих случаев ни одна из этих диаграмм, независимо от конкретных свойств системы, не сможет однозначно определить ее состояние. Это объясняется тем, что при трех внутренних степенях свободы состояние системы должно характери-

зоваться значениями трех параметров состояния (e_1 , e_2 и e_3), в то время как на одной плоской диаграмме можно задать лишь две величины.

Если перейти к трехмерным диаграммам второго и треть-



Фиг. 14. Диаграмма состояния системы с тремя внутренними степенями свободы (первый тип диаграммы).

его типов, тогда положение несколько изменится, однако пользование трехмерными диаграммами крайне затруднительно, поэтому они на практике не применяются. По вопросу о возможности выражения состояния системы с помощью трехмерной диаграммы второго и третьего типов можно сделать те же замечания, что и для случая двух внутренних степеней свободы.

4. Общий случай

В общем случае система может обладать m внутренними степенями свободы. Состояние такой системы должно быть отображено на m -мерной диаграмме (диаграмма первого типа). Диаграммы второго и третьего типов могут быть двухмерными (плоскими), трехмерными и т. д.

В настоящее время многомерные диаграммы недостаточно хорошо разработаны, поэтому в термостатике не применяются.

ГЛАВА VI

ЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ

§ 17. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ЕМКОСТИ

1. Емкость по отношению к обобщенному заряду

Обобщенный заряд E , заполняя систему, вызывает количественное и качественное изменение сопряженной с ним термодинамической формы движения материи, что сопровождается одновременным изменением сопряженной обобщенной силы P .

Таким образом, для каждой данной системы изменение количества обобщенного заряда, заключенного в системе, связано с изменением величины обобщенной силы. На этом основании можно ввести понятие *емкости системы по отношению к рассматриваемому обобщенному заряду*. Это понятие в общем случае аналитически может быть выражено следующим образом:

$$K = \frac{dE}{dP} . \quad (84)$$

Емкость K по отношению к обобщенному заряду представляет собой то количество подведенного к системе обобщенного заряда, который изменяет величину обобщенной силы на единицу. Очевидно, чем больше емкость системы, тем большее количество заряда потребуется для изменения величины обобщенной силы на единицу. Именно поэтому величина K получила наименование емкости.

Выражение (84) можно истолковать несколько иначе, если обратиться к физическому смыслу производной $\frac{dE}{dP}$. Эту производную (и соответственно емкость K) можно рассматривать как скорость изменения количества обобщенного заряда системы с обобщенной силой.

Кроме того, если нанести на график в координатах $P - E$ зависимость количества обобщенного заряда от обобщенной силы, то, в соответствии с геометрическим смыслом производной, емкость будет представлять собой тангенс угла наклона рассматриваемой кривой в данной точке.

Понятие емкости системы по отношению к обобщенному заряду может быть распространено на все заряды. В отдельных случаях, в зависимости от природы заряда, понятие емкости носит несколько условный характер, однако это не принципиально.

Понятие емкости системы имеет простой и ясный смысл применительно к электрическому заряду. Для электрического заряда выражение (84) можно переписать так:

$$K = \frac{dq}{d\varphi} \quad \phi,$$

где q — электрический заряд, κ ;
 φ — электрический потенциал, ϕ ;
 K — электроемкость, ϕ .

В настоящее время понятие электроемкости очень широко используется в учении об электричестве.

Рассмотрим еще несколько конкретных примеров емкости системы.

Для кинетических явлений перемещения (стр. 71)

$$K = \frac{dK}{d\omega} = \frac{d(m\omega)}{d\omega} = m \text{ кгсек}^2/\text{м},$$

т. е. емкость системы равна ее массе.

Для кинетических явлений вращения (стр. 71)

$$K = \frac{dM}{d\omega} = \frac{d(I\omega)}{d\omega} = I \text{ кгм сек}^2,$$

т. е. емкость равна моменту инерции системы.

В случае явлений растяжения и сжатия, если деформация стержня подчиняется закону Гука, то емкость системы (стр. 71)

$$K = \frac{dx}{dX} = \frac{l}{EF} \text{ м/кг},$$

где l — длина стержня, м ;
 E — модуль упругости, или модуль Юнга, кг/м^2 ;
 F — площадь поперечного сечения стержня, м^2 .

Согласно уравнению закона Гука величина x деформации стержня прямо пропорциональна приложенной силе X , т. е.

$$x = \frac{Xl}{FE} \text{ м},$$

следовательно,

$$dx = \frac{l}{EF} dX$$

и

$$\frac{dx}{dX} = \frac{l}{EF}.$$

Аналогичные соотношения получаются также при кручении и изгибе.

Для механических явлений (стр. 72) емкость

$$K = \frac{dV}{dp} \text{ м}^3/\kappa\Gamma.$$

Применительно к термическим явлениям величина *термоемкости* (емкость по отношению к термическому заряду — энтропии; термоемкость не следует смешивать с *теплоемкостью*)

$$K = \frac{dS}{dT} \text{ ккал}/^\circ\text{C}^2,$$

где S — энтропия, ккал/ $^\circ\text{C}$;
 T — абсолютная температура, $^\circ\text{K}$;
 K — термоемкость, ккал/ $^\circ\text{C}^2$.

Аналогичным образом могут быть записаны выражения для емкости системы по отношению к другим обобщенным зарядам. В данном случае не имеет значения то обстоятельство, что некоторые из этих емкостей пока не нашли широкого применения в практических расчетах. Весьма существенно лишь то, что соотношение (84) имеет ясный и четкий физический смысл и выражает определенные свойства системы, которые обусловлены наличием органической связи, существующей между обобщенным зарядом и обобщенной силой.

В § 11 было показано, что понятие емкости легко вытекает из уравнения состояния для системы с одной внутренней степенью свободы. В этом уравнении величина, обратная емкости, является коэффициентом пропорциональности между обобщенным зарядом и обобщенной силой.

Нетрудно догадаться, что емкость K должна представлять собой функцию состояния, т. е. определяться зарядами. В условиях одной внутренней степени свободы имеем

$$K = f_1(E).$$

При одной степени свободы обобщенная сила однозначно определяется зарядом. Поэтому можно также записать

$$K = f_2(P).$$

Как уже отмечалось, обобщенный заряд в большинстве случаев значительно труднее наблюдать и измерять, чем обобщенную силу. Поэтому выражение (84) можно использовать для определения величины обобщенного заряда по величине обобщенной силы и известной из опыта емкости системы. Имеем

$$dE = K dP. \quad (85)$$

Некоторые наиболее характерные свойства величины K будут рассмотрены в следующих параграфах.

2. Емкость по отношению к энергии

Изменение термодинамической формы движения материи системы сопровождается изменением количественной меры движения — энергии. Таким образом, обобщенный заряд, поступающий в систему, вызывает изменение ее энергии и сопряженной с ним обобщенной силы. Исходя из этого, можно ввести понятие *емкости системы по отношению к внутренней энергии*, определив это понятие как изменение энергии, которое сопровождается изменением величины обобщенной силы на единицу. Имеем

$$C = \frac{dU}{dP}, \quad (86)$$

или

$$dU = C dP. \quad (87)$$

Понятие емкости C системы по отношению к энергии уже не является столь же строгим и естественным, как понятие емкости по отношению к обобщенному заряду. Это объясняется тем, что система и окружающая среда в процессе взаимодействия обмениваются между собой не энергией, а обобщенным зарядом. Поэтому о емкости системы по отношению к энергии можно говорить лишь условно. Введенная величина C имеет ограниченное применение.

Величина C также является функцией состояния. Поэтому можно записать

$$C = f_1(E),$$

или

$$C = f_2(P).$$

Эти уравнения справедливы только для систем с одной внутренней степенью свободы.

3. Теплоемкость

Обобщенный заряд, проходя через контрольную поверхность, совершает обобщенную работу. При этом изменяются

сопряженные форма движения материи, обобщенная сила, а также количественная мера движения — энергия. Выше было установлено, что обобщенная работа численно равна изменению энергии системы. Это дает косвенные основания для введения понятия *емкости системы по отношению к обобщенной работе*. Находим

$$C = \frac{dQ}{dP}, \quad (88)$$

или

$$dQ = CdP. \quad (89)$$

Емкость C равна обобщенной работе, совершение которой сопровождается изменением величины обобщенной силы системы на единицу.

Для одной степени свободы получим

$$C = f_1(E),$$

или

$$C = f_2(P).$$

Понятие емкости системы по отношению к обобщенной работе находит применение лишь для термических явлений. Имеем

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (90)$$

или

$$dQ = CdT. \quad (91)$$

и

$$C = f_1(S),$$

или

$$C = f_2(T),$$

где T — абсолютная температура;

S — энтропия.

Величина C носит название *теплоемкости системы*. Она равна термической работе (теплоте), совершение которой сопровождается изменением температуры системы на один градус.

Следует отметить, что понятие емкости системы по отношению к обобщенной работе носит еще более условный характер, чем понятие емкости системы по отношению к внутренней энергии. Это объясняется тем, что обобщенная работа не является субстратом обмена между системой и окружающей средой (работа совершается зарядом в процессе его перехода через контрольную поверхность).

Кроме того, понятие емкости предполагает наличие у системы соответствующих запасов обобщенной работы, обобщенного заряда или энергии, т. е. понятие *емкости* непосред-

ственно связано с таким понятием, как *содержание*. Например, система обладает определенной емкостью по отношению к обобщенному заряду. Одновременно она может содержать определенное количество обобщенного заряда. Применительно к энергии о емкости и содержании можно говорить только условно (система обладает определенными формами движения материи; энергия является лишь количественной мерой движения). Что касается обобщенной работы, то применительно к ней бессмысленно говорить как о содержании, так и о емкости системы.

Происхождение понятия теплоемкости относится к тому времени, когда сущность тепловых явлений объяснялась с помощью *теории теплорода*. Предполагалось, что теплота представляет собой невесомую и неуничтожимую жидкость — *теплород*, которая перетекает из тела в тело и тем самым создает все тепловые эффекты. Вполне естественно, что применительно к теплороду могло возникнуть и возникло понятие емкости. *Емкость тела по отношению к теплороду была названа теплоемкостью*.

После открытия в 1842 г. Р. Майером закона сохранения энергии, когда стало ясно, что теплота не есть неуничтожимая жидкость и что она не может перетекать из тела в тело, понятие теплоемкости не было упразднено. Это неверное по своей логической структуре понятие широко используется для практических расчетов до наших дней.

Термин *теплосодержание* также находит применение на практике. Этим неправильным термином иногда определяют внутреннюю энергию системы (тела), иногда — энтальпию (стр. 312).

§ 18. УДЕЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ

1. Удельная емкость по отношению к обобщенному заряду

В числителе выражений (84), (86) и (88) для емкости системы входят количество обобщенного заряда, изменение внутренней энергии и обобщенная работа, в знаменатели — изменение обобщенной силы. Обобщенная сила не зависит от веса системы, а количество обобщенного заряда, изменение внутренней энергии и обобщенная работа пропорциональны количеству вещества системы. Следовательно, все рассмотренные виды емкости (по отношению к обобщенному заряду, энергии и обобщенной работе) должны быть пропорциональны весу (или объему) системы.

Если вес системы равен 1 *кГ*, то *емкость* называется *удельной весовой*, если — 1 *молю*, то — *мольной*. Если емкость системы отнести не к весу G , а к объему V системы, тогда получится так называемая *объемная емкость*.

Удельная емкость, взятая для единицы веса системы (1 *кГ* или 1 *моля*), обозначается маленькими буквами.

Удельная емкость по отношению к обобщенному заряду

$$\kappa = \frac{de}{dP}, \quad (92)$$

где

$$\kappa = \frac{K}{G} ;$$

$$e = \frac{E}{G} ;$$

G — вес системы.

Удельная емкость по отношению к обобщенному заряду численно равна тому количеству подведенного к системе обобщенного заряда, который изменяет величину обобщенной силы системы, имеющей вес 1 κG (или 1 *моль*), на единицу. Из формулы (92) получаем

$$de = \kappa dP. \quad (93)$$

Этим соотношением удельный обобщенный заряд выражается через изменение величины обобщенной силы и удельную емкость.

Емкость κ является функцией состояния системы, поэтому для одной внутренней степени свободы будем иметь

$$\kappa = f_1(e),$$

или

$$\kappa = f_2(P).$$

Для термических явлений по аналогии с предыдущим можно записать

$$\kappa = \frac{ds}{dT}, \quad (94)$$

или

$$ds = \kappa dT \quad (95)$$

и

$$\kappa = f_1(s),$$

или

$$\kappa = f_2(T),$$

где κ — *удельная весовая термoeмкость*;

s — *удельная энтропия*;

T — *абсолютная температура*.

В качестве примера на фиг. 15 приведена зависимость термoeмкости (емкость по отношению к термическому заряду) от абсолютной температуры.

2. Удельная емкость по отношению к энергии

Удельная емкость системы по отношению к энергии определяется из выражения, аналогичного выражению (86). Имеем

$$c = \frac{du}{dP}. \quad (96)$$

или

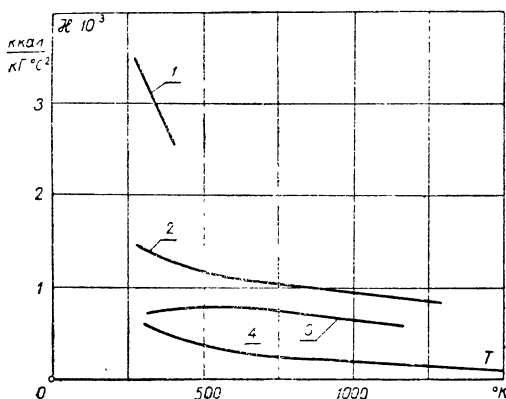
$$du = cdP, \quad (97)$$

где

$$c = \frac{C}{G};$$

$$u = \frac{U}{G};$$

G — вес системы.



Фиг. 15. Зависимость удельной емкости по отношению к термическому заряду от температуры (при постоянном объеме); 1 — вода; 2 — метан (CH_4); 3 — бензол (C_6H_6); 4 — воздух.

Удельная емкость по отношению к энергии численно равна тому изменению внутренней энергии системы, обладающей весом, равным единице, которое сопровождается изменением величины обобщенной силы на единицу.

Емкость C можно отнести к объему V системы, тогда получится объемная емкость.

Величина c является функцией состояния. Для одной степени свободы системы получим

$$c = f_1(e),$$

$$c = f_2(P).$$

На фиг. 16 изображены кривые изменения c в функции от абсолютной температуры (термическая внутренняя степень свободы).

3. Удельная теплоемкость

Удельная емкость системы по отношению к обобщенной работе определяется из соотношения

$$c = \frac{dq}{dP}, \quad (98)$$

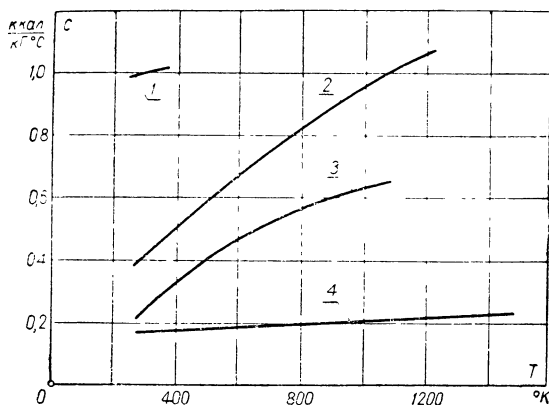
или

$$dq = cdP, \quad (99)$$

где

$$q = \frac{Q}{G};$$

G — вес системы.



Фиг. 16. Зависимость удельной емкости по отношению к энергии (или теплоте) от температуры (при постоянном объеме): 1 — вода; 2 — метан (CH_4); 3 — бензол (C_6H_6); 4 — воздух.

Емкость c является функцией состояния, т. е. для одной степени свободы справедливо соотношение

$$c = f_1(e),$$

или

$$c = f_2(P).$$

Применительно к термическим явлениям получаем

$$c = \frac{dq}{dT} \text{ ккал/кг } ^\circ\text{C}, \quad (100)$$

или

$$dq = cdT \text{ ккал/кг}. \quad (101)$$

Весовая удельная теплоемкость численно равна термической работе (теплоте), которая сопровождается изменением температуры системы весом 1 кг на 1° .

Если емкость C и термическую работу (теплоту) Q отнести к объему V системы, то получится так называемая *объемная теплоемкость*.

Теплоемкость c является функцией состояния, поэтому для системы с одной внутренней степенью свободы можно записать

$$c = f_1(s),$$

или

$$c = f_2(T).$$

Соответствующая зависимость удельной теплоемкости от абсолютной температуры приведена на фиг. 16.

4. Связь между теплоемкостью и термоемкостью

На основании предыдущего легко найти связь между емкостью по отношению к обобщенному заряду и емкостью по отношению к обобщенной работе. Для практических расчетов важное значение имеет связь между *термоемкостью* и *теплоемкостью*.

Воспользуемся формулами для термической работы

$$dq = Tds$$

и

$$dq = cdT$$

и для термического заряда

$$ds = \kappa dT.$$

Из этих формул видно, что

$$dq = \kappa TdT = cdT$$

и

$$\kappa = \frac{c}{T} \text{ ккал/кг } ^\circ\text{C}^2, \quad (102)$$

или

$$c = \kappa T \text{ ккал/кг } ^\circ\text{C}. \quad (103)$$

Теплоемкость пропорциональна термоемкости, причем коэффициентом пропорциональности является абсолютная температура.

§ 19. ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

1. Влияние несвязанных степеней свободы

Выше указывалось, что понятие емкости системы имеет простой и ясный физический смысл, если оно относится к обобщенному заряду. Применительно к энергии и обобщенной работе понятие емкости утрачивает необходимую логическую простоту. Следует, однако, отметить, что все сказанное касается лишь систем, обладающих одной внутренней степенью свободы. При этом подвод или отвод от системы некоторого количества обобщенного заряда сопровождается вполне определенными изменениями соответствующей термодинамической формы движения материи, энергии и обобщенной силы, а также совершением определенной работы.

В тех случаях, когда система обладает двумя или большим числом внутренних степеней свободы, картина существенно усложняется.

Если система располагает не связанными между собой внутренними степенями свободы, то в этом случае понятие емкости по отношению к обобщенному заряду сохраняет свою силу. Емкость для каждой внутренней степени свободы подсчитывается по формуле (84) независимо от других степеней свободы.

Понятие емкости по отношению к энергии утрачивает смысл, так как это понятие предполагает отнесение внутренней энергии к изменению одной определенной обобщенной силы. Но все обобщенные силы изменяются независимо одна от другой (вследствие того, что независимо изменяются обобщенные заряды). Поэтому одному и тому же изменению рассматриваемой обобщенной силы могут отвечать любые изменения полноты внутренней энергии системы (энергия изменяется от всех обобщенных зарядов сразу).

Изложенное показывает, что понятие емкости по отношению к энергии приводит к неопределенности. Задача становится определенной в том случае, если рассматривать не полное изменение внутренней энергии, а только его часть, относящуюся к каждой внутренней степени свободы системы в отдельности. Тогда данная система будет располагать таким количеством независимых емкостей по отношению к энергии, какое число внутренних степеней свободы она имеет.

Понятие емкости по отношению к обобщенной работе сохраняет свой смысл для каждой независимой внутренней степени свободы системы, если рассматривать обобщенную работу, сопряженную с соответствующей обобщенной силой.

Таким образом, при наличии не связанных между собой внутренних степеней свободы все понятия емкости должны рассматриваться для каждой термодинамической формы движения материи в отдельности, независимо от других термодинамических форм движения.

2. Влияние связанных степеней свободы

Если система располагает связанными между собой внутренними степенями свободы, то положение усложняется. Это объясняется тем, что при наличии l связанных степеней свободы каждый обобщенный заряд вызывает одновременное изменение всех l обобщенных сил. При этом величина емкости по отношению к обобщенному заряду, энергии или обобщенной работе будет зависеть от того, какими внешними степенями свободы располагает в данный момент система (т. е. какими обобщенными зарядами она обменивается с окружающей средой).

Например, самый простой случай получится, если интересоваться емкостью κ_1 по отношению к обобщенному заряду e_1 , когда внешняя степень свободы сопряжена с обобщенным зарядом e_1 (все остальные возможные внешние степени свободы отсутствуют). В рассматриваемых условиях емкость

$$\kappa_1 = \frac{de_1}{dP_1}$$

имеет вполне определенные значения, так как обмен зарядом e_1 (изменение величины заряда e_1 в системе) сопровождается изменением обобщенной силы P_1 .

Но при связанных внутренних степенях свободы системы обмен зарядом e_1 сопровождается одновременным изменением всех l обобщенных сил. Следовательно, все остальные емкости по отношению к обобщенному заряду ($\kappa_2, \kappa_3, \dots, \kappa_l$) должны быть равны нулю. Это можно видеть на примере второй емкости

$$\kappa_2 = \frac{de_2}{dP_2},$$

где величина $de_2 = 0$ (заряд e_2 , как и все остальные заряды, кроме e_1 , не изменяется), но величина $dP_2 \neq 0$ (при обмене зарядом e_1 изменяются все l обобщенных сил одновременно).

Предположим далее, что рассматриваемая система обменивается с окружающей средой не только зарядом e_1 , но и зарядом e_2 . В этих условиях емкость κ_1 будет определяться прежней формулой

$$\kappa_1 = \frac{de_1}{dP_1}.$$

Но теперь величина емкости κ_1 будет уже иной, так как одному и тому же изменению обобщенного заряда de_1 будут отвечать уже другие изменения обобщенной силы dP_1 . Суммарное изменение обобщенной силы dP_1 складывается из изменений, обусловленных обменом заряда e_1 , и из изменений, обусловленных обменом заряда e_2 (заряд e_2 также приводит к одновременному изменению всех l обобщенных сил).

Каждый новый заряд из числа l , поступающий в систему или выходящий из нее, будет вносить свои изменения в величину κ_1 (через изменение величины dP_1). Так что емкость κ_1 приобретает сложный физический смысл, зависящий от числа внешних степеней свободы и от характера процессов обмена зарядами между системой и окружающей средой.

Высказанные соображения в известной мере можно отнести и к понятиям емкости по отношению к энергии и к обобщенной работе. В третьем разделе книги («Термодинамика») подробно изучаются некоторые из рассмотренных понятий емкости.

ГЛАВА VII

СМЕСЬ ГАЗОВ

§ 20. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

1. Способы задания состава смеси

Рассмотренные выше уравнения состояния, а также понятие емкости системы позволяют выполнять многие практические расчеты. С их помощью для однородных равновесных систем можно определять функции состояния по заданным параметрам состояния и, наоборот, — параметры по заданным функциям состояния и т. п.

В дальнейшем много внимания уделяется газам — системам, обладающим двумя связанными внутренними степенями свободы — термической и механической. Для отдельных газов, из которых может состоять изучаемая система, все необходимые для расчетов свойства (газовая постоянная, молекулярный вес и т. д.) обычно известны. Но на практике чаще всего встречаются не чистые газы, а смеси различных газов (например, типичной смесью газов является воздух). В этих случаях возникает задача об определении физических свойств смеси по заданному ее составу и известным физическим свойствам отдельных газов. Предполагается, что каждый газ, как и смесь в целом, подчиняется уравнению состояния (66) идеального газа.

Состав газовой смеси обычно задается в процентах либо *по весу*, либо *по объему*.

Если состав смеси, состоящей из n газов, задан по весу, то *весовые содержания* отдельных газов будут равны

$$g_1 = \frac{G_1}{G}, \quad g_2 = \frac{G_2}{G}, \quad \dots, \quad g_n = \frac{G_n}{G},$$

где $G_1, G_2, \dots, G_n$ — веса отдельных газов, входящих в состав смеси;

G — вес всей смеси.

Весовое содержание выражается в относительных единицах (величина весового содержания каждого отдельного газа меньше единицы).

Сумма весов отдельных газов равна весу смеси. В соответствии с этим сумма весовых содержаний равна единице. Имеем

$$\sum_{i=1}^{i=n} G_i = G \text{ и } \sum_{i=1}^{i=n} g_i = 1.$$

Если состав смеси задан по объему, то *объемные содержания* отдельных газов будут равны

$$r_1 = \frac{V_1}{V}, \quad r_2 = \frac{V_2}{V}, \dots, r_n = \frac{V_n}{V},$$

где $V_1, V_2, \dots, V_n$ — *парциальные объемы* отдельных газов, входящих в состав смеси;

V — полный объем смеси.

Парциальным объемом называется объем, который имел бы газ, входящий в газовую смесь, если бы из нее были удалены все остальные газы при условии сохранения первоначальных давления и температуры.

Сумма парциальных объемов всех газов, составляющих смесь, равна полному объему смеси; сумма объемных содержаний отдельных газов равна единице. Имеем

$$\sum_{i=1}^{i=n} V_i = V \text{ и } \sum_{i=1}^{i=n} r_i = 1.$$

Для перехода от величин, заданных в процентах, к величинам, заданным в относительных единицах (g или r), необходимо величины, заданные в процентах, разделить на 100.

Для пересчета весовых содержаний на объемные может быть применена формула

$$r_i = \frac{V_i}{V} = \frac{G_i}{\gamma_i} \frac{\gamma}{G} = g_i \frac{\gamma}{\gamma_i},$$

где γ_i — удельный вес данного газа;

γ — удельный вес смеси.

Согласно закону Авогадро, удельные веса различных газов при одинаковых давлении и температуре прямо пропорциональны их молекулярным весам. Поэтому предыдущее выражение можно переписать следующим образом:

$$r_i = g_i \frac{\gamma}{\gamma_i} = g_i \frac{\mu}{\mu_i} = g_i \frac{R_i}{\bar{R}}, \quad (104)$$

где μ_i — молекулярный вес данного газа;
 μ — кажущийся (или средний) молекулярный вес смеси;
 R_i — газовая постоянная данного газа;
 R — газовая постоянная смеси;

$$\begin{aligned}\mu_1 R_1 &= \mu_2 R_2 = \dots = \mu_i R_i = \dots = \mu_n R_n = \\ &= \mu R = 848 \text{ кГм/моль } ^\circ\text{C}.\end{aligned}\quad (105)$$

Здесь небезынтересно отметить следующую характерную особенность величин R и μ , относящихся к газовой смеси.

Газовая постоянная R связывает в уравнении (66) величины макрофизической природы (p , v и T), следовательно, она сама имеет также макрофизическую природу. Поэтому при переходе от единичного газа к смеси физический смысл величины R по существу не изменяется; в этом отношении совершенно безразлично, является ли система (газ) химически однородной или состоит из смеси различных газов (для величины R безразлична микрофизическая неоднородность структуры системы).

Величина μ , наоборот, характеризует сугубо микрофизические свойства материи: она определяет относительные весовые свойства единичной молекулы. Естественно, что для газовой смеси, в состав которой входят разные газы, обладающие различными молекулами, понятие молекулярного веса теряет физический смысл. Поэтому величина μ для смеси называется *кажущимся молекулярным весом*. Его можно отождествить с истинным молекулярным весом воображаемого химически однородного газа, имеющего то же число молекул, что и реальная смесь, и обладающего одинаковым со смесью весом.

Необходимость употребления понятий типа кажущегося молекулярного веса смеси вызывается тем, что некоторые физические законы дают возможность непосредственно переходить от величин микрофизических к величинам макрофизическим. При этом естественно возникает потребность находить соответствующие аналоги величин в обеих системах знаний. К таким физическим законам относятся, например, закон Авогадро, определяющий зависимость между молекулярным и удельным весами; уравнение

$$\mu R = 848 \text{ кГм/моль } ^\circ\text{C},$$

связывающее молекулярный вес газа и газовую постоянную, и т. д.

Все это наглядно иллюстрирует взаимосвязь, существующую между микрофизическим и макрофизическим методами изучения явлений природы.

2. Состав смеси задан по весу

Предположим, что состав газовой смеси задан по весу. Кроме того, известны газовые постоянные и молекулярные веса каждого отдельного газа, входящего в смесь, а также общее давление смеси.

Необходимо найти газовую постоянную, кажущийся (средний) молекулярный вес и некоторые другие термодинамические свойства смеси. Начнем с определения газовой постоянной R смеси.

Для каждого отдельного газа можно написать соответствующее уравнение состояния. При этом воспользуемся свойством отдельного газа заполнять весь объем V смеси, т. е. вести себя так, как если бы остальных газов не существовало вовсе. Получаем

$$p_1 V = G_1 R_1 T;$$

$$p_2 V = G_2 R_2 T;$$

$$\dots$$

$$\dots$$

$$\dots$$

$$p_n V = G_n R_n T,$$

где $p_1, p_2, \dots, p_n$ — парциальные давления отдельных газов;
 V — объем смеси;

$G_1, G_2, \dots, G_n$ — веса отдельных газов, входящих в смесь;

$R_1, R_2, \dots, R_n$ — их газовые постоянные;

T — абсолютная температура смеси (одинаковая для всех газов).

Парциальным называется такое давление, которое оказал бы газ, входящий в газовую смесь, если бы из нее были удалены все остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры.

Просуммировав полученные выражения, будем иметь

$$V (p_1 + p_2 + \dots + p_n) = T (G_1 R_1 + G_2 R_2 + \dots + G_n R_n).$$

Согласно закону Дальтона, давление смеси газов при отсутствии химических реакций между компонентами смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов. Следовательно,

$$p_1 + p_2 + \dots + p_n = p.$$

Кроме того, известно, что для смеси в целом можно также написать уравнение состояния

$$pV = GRT.$$

Сопоставляя три последних равенства, получаем искомое выражение для определения газовой постоянной смеси

$$R = g_1 R_1 + g_2 R_2 + \dots + g_n R_n = \sum_{i=1}^{i=n} g_i R_i \text{ кГм/кГ}^\circ\text{С.} \quad (106)$$

Кажущийся молекулярный вес смеси находим по формуле $\mu R = 848 \text{ кГм/моль}^\circ\text{С}$, откуда

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{848}{R} = \frac{848}{g_1 R_1 + g_2 R_2 + \dots + g_n R_n} = \\ &= \frac{1}{\frac{g_1}{\mu_1} + \frac{g_2}{\mu_2} + \dots + \frac{g_n}{\mu_n}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{g_i}{\mu_i}}. \end{aligned} \quad (107)$$

Удельный объем смеси газов

$$v = \frac{V}{G} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{G}.$$

Но

$$V_i = \frac{G_i}{\gamma_i}.$$

Следовательно,

$$v = \frac{g_1}{\gamma_1} + \frac{g_2}{\gamma_2} + \dots + \frac{g_n}{\gamma_n} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{g_i}{\gamma_i} \text{ м}^3/\text{кГ}. \quad (108)$$

Удельный вес газовой смеси

$$\gamma = \frac{1}{v} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{g_i}{\gamma_i}} \text{ кГ/м}^3. \quad (109)$$

Связь между парциальным давлением p_i газа и общим давлением p смеси может быть установлена следующим образом. Напишем для данного газа два уравнения, из которых одно отвечает случаю, когда газ при парциальном давлении p_i занимает весь объем V , а другое — случаю, когда газ при давлении p занимает парциальный объем v_i :

$$p_i V = G_i R_i T$$

и

$$p V_i = G_i R_i T.$$

Из этих уравнений находим

$$p_i = \frac{V_i}{V} p = r_i p. \quad (110)$$

Подставив сюда значение r_i из выражения (104), будем иметь

$$p_i = g_i \frac{\gamma}{\gamma_i} p = g_i \frac{\mu}{\mu_i} p = g_i \frac{R_i}{R} p. \quad (111)$$

Формулу (104) для выражения объемного содержания газа через весовое можно преобразовать, подставив в нее значения R_i и R из формулы (105) и величину μ из формулы (107). Получаем

$$r_i = \frac{\frac{g_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{g_i}{\mu_i}}. \quad (112)$$

Выведенные формулы позволяют вычислять термодинамические свойства газовой смеси, если ее состав задан по весу.

3. Состав смеси задан по объему

Предположим теперь, что состав газовой смеси задан по объему. Необходимо вычислить свойства смеси по известным свойствам отдельных газов.

Если задан объемный состав, то величины R и μ для смеси можно найти следующим образом.

Известно, что

$$\sum_{i=1}^{i=n} g_i = 1.$$

Из уравнения (104) находим

$$g_i = \frac{R}{R_i} r_i.$$

Следовательно,

$$\sum_{i=1}^{i=n} g_i = \frac{R}{R_1} r_1 + \frac{R}{R_2} r_2 + \dots + \frac{R}{R_n} r_n = 1,$$

откуда

$$R = \frac{1}{\frac{r_1}{R_1} + \frac{r_2}{R_2} + \dots + \frac{r_n}{R_n}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{r_i}{R_i}} \text{ кГм/кГ}^\circ\text{С}. \quad (113)$$

Кажущийся молекулярный вес смеси равен

$$\mu = \frac{848}{R} = 848 \left(\frac{r_1}{R_1} + \frac{r_2}{R_2} + \dots + \frac{r_n}{R_n} \right) =$$

$$= r_1 \mu_1 + r_2 \mu_2 + \dots + r_n \mu_n = \sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i. \quad (114)$$

Удельный вес смеси газов определяется по формуле (114), если в нее подставить из формулы (104) значение

$$\mu = \frac{\gamma}{\gamma_i} \mu_i.$$

Получаем

$$\gamma = \sum_{i=1}^{i=n} r_i \gamma_i \kappa \Gamma / M^3. \quad (115)$$

Удельный объем газовой смеси

$$v = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} r_i \gamma_i} M^3 / \kappa \Gamma. \quad (116)$$

Парциальное давление p_i газа находится по общему давлению p и объемному содержанию r_i с помощью формулы (110).

Весовое содержание g_i газа выражается через объемное содержание r_i по формуле

$$g_i = \frac{r_i \mu_i}{\sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i}. \quad (117)$$

Эта формула получена из выражений (104) и (114).

§ 21. УДЕЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ

1. Состав смеси задан по весу

При практических расчетах важно знать емкостные свойства системы, представляющей собой газовую смесь, если известны удельные емкости для каждого отдельного газа.

Заметим, что приводимые ниже формулы не зависят от того, какая удельная емкость конкретно имеется в виду — по отношению к обобщенному заряду, энергии или обобщенной работе. Для краткости рассмотрим лишь весовую удельную емкость газовой смеси.

Предположим, что смесь по-прежнему состоит из n газов, заданных по весу. Весовые удельные емкости по отношению

к обобщенному заряду для отдельных газов соответственно равны

$$\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_n.$$

Для отдельных газов количества обобщенного заряда определяются соотношениями типа (92). Имеем

$$dE_1 = \kappa_1 G_1 dP;$$

$$dE_2 = \kappa_2 G_2 dP.$$

$$\dots$$

$$\dots$$

$$\dots$$

$$dE_n = \kappa_n G_n dP,$$

где dP — изменение обобщенной силы системы (газовой смеси), общее для всех газов.

После суммирования всех этих выражений получим

$$dE_1 + dE_2 + \dots + dE_n = dP (\kappa_1 G_1 + \kappa_2 G_2 + \dots + \kappa_n G_n).$$

Для смеси в целом количество обобщенного заряда можно определить по формуле

$$dE = \kappa G dP.$$

Количество заряда, подведенного к смеси, равно сумме количеств зарядов, подведенных к отдельным газам, т. е.

$$dE = dE_1 + dE_2 + \dots + dE_n.$$

Поставив сюда необходимые значения величин, будем иметь

$$\kappa G dP = dP (\kappa_1 G_1 + \kappa_2 G_2 + \dots + \kappa_n G_n),$$

или

$$\kappa = g_1 \kappa_1 + g_2 \kappa_2 + \dots + g_n \kappa_n = \sum_{i=1}^{i=n} g_i \kappa_i, \quad (118)$$

где

$$g_i = \frac{G_i}{G}.$$

Это и есть искомая формула для определения весовой удельной емкости смеси.

Если рассматривается система, вес которой равен не 1 кг, а 1 моль, то мольная емкость $\mu \kappa$ по отношению к обобщенному заряду находится по формуле

$$\mu \kappa = \mu \sum_{i=1}^{i=n} g_i \kappa_i, \quad (119)$$

где μ — кажущийся молекулярный вес смеси.

Аналогичные формулы можно написать для других видов емкости. Например, весовая и мольная «теплоемкости» могут вычисляться по формулам

$$c = \sum_{i=1}^{i=n} g_i c_i \text{ ккал/кг}^\circ\text{C} \quad (120)$$

и

$$\mu c = \mu \sum_{i=1}^{i=n} g_i c_i \text{ ккал/моль}^\circ\text{C}. \quad (121)$$

Полученные соотношения справедливы для любой внешней степени свободы системы (разумеется, в случае газа речь может идти лишь о термической и механической внешних степенях свободы).

2. Состав смеси задан по объему

Предположим, что состав газовой смеси задан по объему. Тогда в соответствии с формулой (104) получим

$$g_i = \frac{\mu_i}{\mu} r_i$$

и

$$\mu g_i = r_i \mu_i.$$

Подставив эти значения величин в расчетные формулы (118) — (121), будем иметь:

для весовой удельной емкости по отношению к обобщенному заряду

$$c = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\mu_i}{\mu} r_i c_i = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i c_i}{\sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i} ; \quad (122)$$

для мольной емкости по отношению к обобщенному заряду

$$\mu c = \sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i c_i; \quad (123)$$

для весовой удельной теплоемкости

$$c = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\mu_i}{\mu} r_i c_i = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i c_i}{\sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i} \text{ ккал/кг}^\circ\text{C} \quad (124)$$

и для мольной теплоемкости

$$\mu_c = \sum_{i=1}^{i=n} r_i \mu_i c_i \text{ ккал/моль}^\circ\text{C}. \quad (125)$$

Формулы (122)—(125) также справедливы для любой внешней степени свободы рассматриваемой системы (смеси газов). В общем случае эта система может располагать либо только термической, либо только механической, либо и той и другой внешними степенями свободы одновременно.

Формулы, рассматриваемые в термостатике, широко используются для практических расчетов состояния однородных равновесных систем. Причем значение многих из этих формул далеко выходит за пределы термостатики. Этот вопрос более подробно рассматривается в термокинетике и затем в термодинамике.

ГЛАВА VIII

ТЕРМОСТАТИЧЕСКАЯ ЦЕПЬ СИСТЕМ

§ 22. ЦЕПЬ СИСТЕМ С ОДНОЙ ВНУТРЕННЕЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ

1. Роль контакта систем

Центральным вопросом всей термодинамики является вопрос о поведении различных систем в условиях их взаимного контакта. Можно утверждать, что большинство процессов, изучаемых в термодинамике, происходит в результате взаимодействия контактирующих между собой систем (или их отдельных зон), которые находятся в различных состояниях. Дальнейшее изложение по сути дела посвящено именно данному вопросу.

Под контактом (латинское *contactus* — соприкосновение) понимается такое соприкосновение систем (или их частей), при котором контактирующая контрольная поверхность оказывается проницаемой для различных (одного или нескольких) обобщенных зарядов. Иными словами, контактирующие системы (или их части) взаимно приобретают соответствующие внешние степени свободы.

Если системы (или их части) находятся в неодинаковых состояниях, то между ними в результате контакта происходит взаимодействие. Характер взаимодействия зависит от конкретных свойств систем, а свойства (состояние) систем определяются их уравнениями состояния. Отсюда понятно то значение, которое уравнения состояния приобретают в термодинамике.

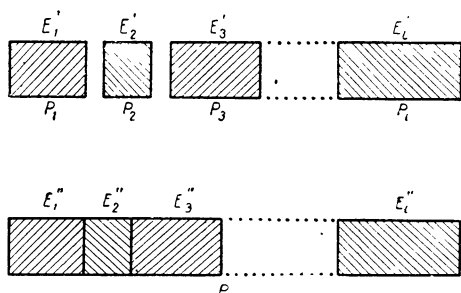
Взаимодействия между контактирующими системами (или их частями) подробно изучаются в термокинетике и собственно термодинамике. В термостатике же рассматривается лишь конечный результат этих взаимодействий, т. е. состояние равновесия контактирующих систем.

Особенности состояния равновесия систем, находящихся в контакте, зависят от числа внутренних степеней свободы и

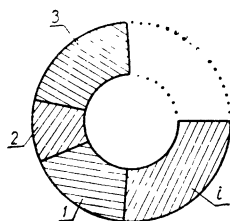
наличия связей между ними. Наиболее просто выражаются состояния систем, обладающих одной внутренней степенью свободы (или несвязанными степенями свободы).

2. Цепь систем

Предположим, что имеется i однородных равновесных изолированных систем, обладающих одной внутренней степенью



Фиг. 17. Цепь систем разомкнутая (вверху) и замкнутая (внизу).



Фиг. 18. Цепь тех же систем в виде замкнутого контура.

свободы и различными состояниями, причем род степеней свободы всех систем одинаков (родственные системы). Допустим также, что состояние каждой системы описывается простейшим уравнением (59). Уравнение состояния любой данной системы отличается от уравнений состояния всех остальных систем только значением коэффициента A .

Приведем все эти системы в соприкосновение, т. е. замкнем их в цепь (фиг. 17). Каждая из систем приобретает на поверхности контакта внешнюю степень свободы, сопряженную с рассматриваемым обобщенным зарядом. Наружная поверхность цепи по-прежнему остается изолированной. При этом обязательно, чтобы цепь систем образовала замкнутый контур (фиг. 18). В термодинамическом отношении обе цепи являются совершенно равноценными.

В результате замыкания цепи между системами произойдет перераспределение обобщенного заряда, так как обобщенная сила имеет неодинаковые значения в различных системах. Через некоторое время по законам термостатики заряд в цепи придет в состояние покоя, а обобщенная сила примет одинаковые значения P во всех системах. При этом цепь систем в целом будет находиться в равновесном состоянии.

Необходимо найти конечное (равновесное) состояние цепи по заданным начальным состояниям всех i систем и определить, какие итоговые изменения произойдут в каждой из систем в результате установления нового равновесного состояния.

3. Обобщенный заряд системы

Величину обобщенного заряда каждой системы до и после замыкания цепи можно найти с помощью уравнения состояния (59), в котором A представляет собой величину, обратную емкости κ , или непосредственно с помощью понятия емкости (§ 18). Воспользуемся уравнением состояния.

До замыкания системы заряды имеют значения

$$\left. \begin{aligned} E'_1 &= \kappa_1 G_1 P_1; \\ E'_2 &= \kappa_2 G_2 P_2; \\ &\dots \dots \dots \\ E'_i &= \kappa_i G_i P_i, \end{aligned} \right\} \quad (126)$$

где $G_1, G_2, \dots, G_i$ — веса отдельных систем.

Штрихом вверх обозначены начальные значения зарядов отдельных систем.

В формуле (126) все величины известны, поэтому заряды систем определяются легко.

После замыкания цепи величины зарядов, находящихся в каждой из систем, могут быть определены по формулам

$$\left. \begin{aligned} E''_1 &= \kappa_1 G_1 P; \\ E''_2 &= \kappa_2 G_2 P; \\ &\dots \dots \dots \\ E''_i &= \kappa_i G_i P, \end{aligned} \right\} \quad (127)$$

где P — значение обобщенной силы, общее для всей цепи.

Двумя штрихами вверх обозначены конечные значения зарядов отдельных систем.

4. Обобщенный заряд цепи

До и после перераспределения обобщенного заряда суммарный заряд E цепи должен быть равен сумме зарядов всех систем. Имеем

$$E = E'_1 + E'_2 + \dots + E'_i, \quad (128)$$

или

$$E = E_1'' + E_2'' + \dots + E_i'' . \quad (129)$$

Формулы (128) и (129) отражают факт сохранения величины заряда при его перераспределении между системами. Отклонения от этого правила (для термических явлений) рассматриваются ниже.

Величина обобщенного заряда цепи вычисляется по формулам (126) и (128).

5. Обобщенная сила цепи

После установления равновесия в замкнутой цепи обобщенная сила приобретает значение, общее для всей цепи. Величина этой силы может быть найдена по формулам (127) и (129). Имеем

$$P = \frac{E}{x_1 G_1 + x_2 G_2 + \dots + x_i G_i} \quad (130)$$

Зная обобщенную силу цепи, нетрудно по формуле (127) найти значения обобщенных зарядов всех систем после замыкания.

6. Итоговый эффект

Вследствие замыкания цепи происходит обмен обобщенным зарядом между системами, причем в условиях одной внутренней степени свободы переносимый заряд сопряжен с обобщенной силой, которая имеет неодинаковые значения в различных системах. Окончательный результат обмена сводится к тому, что в общем случае обобщенный заряд и (как следствие) сила каждой системы до и после замыкания цепи оказываются неодинаковыми. Количественная сторона изменения этих величин определяется следующими разностями:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E_1 = E_1'' - E_1'; \\ \Delta E_2 = E_2'' - E_2'; \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \Delta E_i = E_i'' - E_i' \end{array} \right\} \quad (131)$$

И

$$\left. \begin{array}{l} \Delta P_1 = P - P_1 \\ \Delta P_2 = P - P_2 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \Delta P_i = P - P_i \end{array} \right\} \quad (132)$$

Если разность положительна, то происходит возрастание соответствующей величины, если отрицательна, то — ее убывание.

7. Использование понятия емкости

Аналогичные количественные результаты можно получить, если воспользоваться не уравнениями состояния (126) и (127), а понятием емкости по отношению к обобщенному заряду (§ 18). Смысл такого подхода заключается в том, что суммарное изменение обобщенного заряда всех систем должно быть равно нулю, т. е.

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 + \dots + \Delta E_i = 0. \quad (133)$$

Это равенство отражает факт сохранения величины заряда и может быть получено путем вычитания левой и правой частей выражения (128) из левой и правой частей выражения (129). Подставив в формулу (133) значения зарядов, выраженные через емкость и изменение обобщенной силы системы, т. е. значения

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_1 &= x_1 G_1 \Delta P_1; \\ \Delta E_2 &= x_2 G_2 \Delta P_2; \\ &\dots \dots \dots \\ \Delta E_i &= x_i G_i \Delta P_i, \end{aligned} \right\} \quad (134)$$

получим

$$x_1 G_1 \Delta P_1 + x_2 G_2 \Delta P_2 + \dots + x_i G_i \Delta P_i = 0$$

или

$$P = \frac{x_1 G_1 P_1 + x_2 G_2 P_2 + \dots + x_i G_i P_i}{x_1 G_1 + x_2 G_2 + \dots + x_i G_i}. \quad (135)$$

Это выражение совпадает с формулой (130), так как его числитель равен полному заряду E , что видно из формул (126) и (128).

Найденное значение P для равновесной цепи позволяет вычислить по формулам (132) и (134) итоговые изменения всех обобщенных зарядов и сил.

Описанный метод контакта систем нашел широкое применение в калориметрии (латинское *calor* — тепло, греческое *metreō* — мерю), где по опытным данным с помощью выражения типа (135) вычисляется неизвестное значение теплоемкости любого материала. При проведении опыта в особый прибор с термической изоляцией стенок (калориметр) опускается образец из испытуемого материала. Внутри калориметра нахо-

дится жидкость. Температуры жидкости и образца не одинаковы. Если температуры и теплоемкости всех соприкасающихся тел (систем) калориметра известны, то искомая теплоемкость легко может быть вычислена с помощью формулы типа (135).

8. Примеры явлений

Выведенные соотношения справедливы для всех систем с одной или несколькими несвязанными внутренними степенями свободы, если состояние этих систем описывается уравнением состояния (59). Примером могут служить кинетические и многие другие явления.

Что касается термических явлений, то для них полученные соотношения справедливы при условии, если под термическим зарядом понимается термическая работа («теплота»), а под термоемкостью — теплоемкость. Причина станет ясной из второго раздела книги.

§ 23. ЦЕПЬ СИСТЕМ С ДВУМЯ СВЯЗАННЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Роль связанных степеней свободы

При замыкании цепи с одной внутренней степенью свободы происходит перенос заряда, сопряженного именно с данной степенью свободы. Совсем другая картина наблюдается в цепи, если системы обладают несколькими связанными внутренними степенями свободы. При этом перенос данного заряда (вследствие неодинаковости значений сопряженной с ним обобщенной силы в различных системах) сопровождается переносом всех остальных зарядов (хотя каждая из сопряженных с ними сил может иметь одинаковые значения во всех системах).

Наличие отмеченного эффекта перераспределения одновременно всех обобщенных зарядов, сопряженных со связанными степенями свободы, представляет исключительный теоретический и практический интерес и содержит в себе возможности для преобразования различных форм движения материи. Количественная сторона этого эффекта определяется уравнением состояния. В этом эффекте заложена суть тех явлений, которые изучаются термодинамикой необратимых процессов.

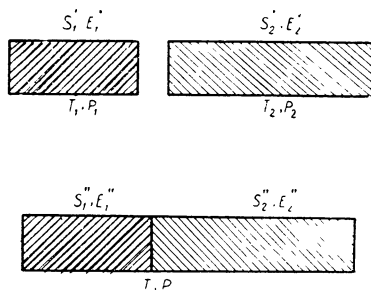
Наиболее простые соотношения получаются для систем с двумя связанными внутренними степенями свободы. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

2. Описание цепи

Для простоты возьмем всего две однородные равновесные системы (фиг. 19), каждая из которых подчиняется уравнению состояния (79). Разумеется, обе системы обладают одинаковыми внутренними степенями свободы. Поэтому уравнения

состояния для них различаются только численными значениями коэффициента B . Например, в качестве систем могут служить два различных газа (термомеханические системы), два различных электрических проводника (термоэлектрические системы) и т. д.

В общем случае размеры систем, количества обобщенных зарядов в них и значения обобщенных сил могут быть не одинаковыми. Однако в отдельных частных случаях могут иметь место такие значения параметров и функций состояния, при которых все соотношения крайне упрощаются. Последовательно рассмотрим различные частные случаи, а затем сделаем необходимые обобщения.



Фиг. 19. Цепь систем с двумя связанными внутренними степенями свободы.

3. Случай одинаковых значений обобщенной силы и температуры

Наиболее простой частный случай соответствует условиям, когда до замыкания цепи температура первой системы равна температуре второй ($T_1 = T_2$) и обобщенная сила первой системы равна обобщенной силе второй ($P_1 = P_2$). При этом после замыкания цепи никаких взаимодействий между системами не происходит: они продолжают находиться в прежнем равновесном состоянии.

4. Случай одинаковых значений обобщенной силы

Если начальные значения обобщенной силы одинаковы ($P_1 = P_2$), а температуры различны ($T_1 \neq T_2$), то при замыкании цепи происходит взаимодействие между системами. После установления равновесия температура, так же как и обобщенная сила, приобретает одинаковые значения во всех точках цепи. Найдем изменения, которые происходят в системах вследствие замыкания цепи.

Ясно, что в результате замыкания цепи термический заряд одной и другой систем изменится, так как наличие начальной разности температур неизбежно приводит к перетоку заряда. Посмотрим теперь, что произойдет с зарядами E_1 и E_2 .

Уравнение состояния (79) для систем до и после замыкания записывается следующим образом:

для первой системы

$$P_1 = B_1 \frac{E'_1}{V_1} T_1 \quad (136)$$

и

$$P = B_1 \frac{E'_1}{V_1} T, \quad (137)$$

для второй системы

$$P_2 = B_2 \frac{E'_2}{V_2} T_2 \quad (138)$$

и

$$P = B_2 \frac{E''_2}{V_2} T, \quad (139)$$

где V_1 и V_2 — объемы первой и второй систем (полагаем, что они не изменяются).

Кроме того, справедливы соотношения

$$E'_1 + E'_2 = E$$

и

$$E''_1 + E''_2 = E. \quad (140)$$

Разделим уравнение (137) на (136) и уравнение (139) на (138). Полученные уравнения также разделим одно на другое. Будем иметь:

$$\frac{E''_1}{E'_1} = \frac{E''_2}{E'_2} \frac{T_1}{T_2}.$$

Подставим сюда значение E''_2 из формулы (140). Окончательно находим

$$\frac{E''_1}{E'_1} = \frac{E}{E'_1 + E'_2} \frac{T_2}{T_1}. \quad (141)$$

Как видим, если температуры обеих систем не одинаковы ($T_1 \neq T_2$), то, несмотря на равенство начальных значений обобщенной силы ($P_1 = P_2$), обмен зарядом, сопряженным с этой силой, все же произойдет. Никакого обмена не будет лишь при $T_1 = T_2$ и $P_1 = P_2$. При этом числитель и знаменатель в формуле (141) становятся равными между собой.

5. Случай одинаковых значений температуры

Предположим, что начальные температуры систем одинаковы ($T_1 = T_2$), но начальные значения обобщенной силы различны ($P_1 \neq P_2$). Ясно, что при замыкании цепи произойдет обмен обобщенным зарядом E (так как $P_1 \neq P_2$). Но что будет с термическим зарядом систем?

Непосредственно из уравнения состояния (79) еще не видно, как будет себя вести термический заряд в рассматриваемых условиях (термический заряд при выводе уравнения был исключен). Поэтому о поведении термического заряда придется судить по косвенным признакам (либо надо заранее ввести в уравнение состояния термический заряд).

Согласно начальному условию изменения температуры первой и второй систем в результате замыкания цепи одинаковы, т. е.

$$\Delta T = T - T_1 = T - T_2.$$

Частично это изменение обусловлено переносом обобщенного заряда E . Но перенос некоторого количества обобщенного заряда ΔE из одной системы в другую создает, вообще говоря, различные температурные эффекты (вызывает в соответствии с уравнением состояния разные изменения температуры). Это объясняется неодинаковыми значениями коэффициентов B_1 и B_2 (физические свойства систем не одинаковы). Следовательно, разница в изменениях температуры компенсируется за счет переноса некоторого количества термического заряда.

Как видим, и в этом случае (при $P_1 \neq P_2$) происходит перенос не только обобщенного заряда, сопряженного с данной силой, но и второго (термического) заряда.

Изменение обобщенного заряда систем при $T_1 = T_2$ подсчитывается с помощью прежних формул (136)—(140), которые могут быть преобразованы к виду

$$\frac{E_1''}{E_1'} = \frac{E}{E_1' + E_2' \frac{P_1}{P_2}}. \quad (142)$$

Формулы (141) и (142) имеют между собой принципиальное сходство.

Чтобы доказать высказанную выше мысль (о переносе термического заряда), достаточно по найденной разности

$$\Delta E = E_1'' - E_1'$$

вычислить с помощью уравнений состояния соответствующие изменения температуры систем ΔT_1 и ΔT_2 , обусловленные изменениями обобщенных сил (изменения сил определяются разностями

$$\Delta P_1 = P - P_1$$

и

$$\Delta P_2 = P - P_2)$$

и убедиться в том, что величины ΔT_1 и ΔT_2 не совпадают с разностью ΔT . Это должно означать, что разница между ΔT , с одной стороны, и величинами ΔT_1 и ΔT_2 — с другой, компенсируется за счет переноса соответствующего количества термического заряда.

6. Общий случай

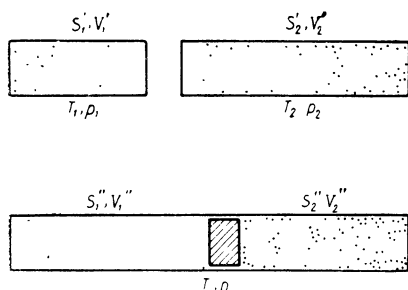
В общем случае $P_1 \neq P_2$ и $T_1 \neq T_2$. При этом непосредственно ясно, что замыкание цепи должно сопровождаться перераспределением между системами обоих зарядов одновременно.

Конкретные значения зарядов до и после замыкания цепи вычисляются с помощью уравнений (136) — (140).

7. Термомеханическая система

В отличие от систем, у которых объем можно считать величиной постоянной и рассматривать удельную плотность заряда

$\left(e_v = \frac{E}{V}\right)$, в термомеханической системе зарядом служит сам объем. Следовательно, для термомеханических явлений в уравнениях состояния (136) — (139) под отношением $\frac{E}{V}$ следует понимать $\frac{G}{V}$ или $\frac{G}{E}$. Тогда вместо равенства (140) будет справедливо новое



Фиг. 20. Цепь из двух термомеханических систем (газы).

$$V''_1 + V''_2 = V, \quad (143)$$

где

$$V = V'_1 + V'_2.$$

С учетом этих обстоятельств для термомеханической цепи систем (фиг. 20) будем иметь:

при $\rho_1 = \rho_2$

$$\frac{V''_1}{V'_1} = \frac{V}{V'_1 + V'_2 \frac{T_1}{T_2}} \quad (144)$$

и при $T_1 = T_2$

$$\frac{V''_1}{V'_1} = \frac{V}{V'_1 + V'_2 + \frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad (145)$$

Структура всех выведенных формул совершенно одинакова, независимо от физического смысла величин, входящих в уравнение состояния.

В обоих случаях вместе с объемом систем изменяются также их термические заряды.

8. Итоговый эффект

Анализ показывает, что при соприкосновении родственных систем, обладающих двумя связанными внутренними степенями свободы, происходит обмен обоими обобщенными зарядами сразу, даже если одна из обобщенных сил имеет одинаковые начальные значения во всех системах.

Причина этого результата, как уже отмечалось, заключена в свойствах связанных степеней свободы. Эти свойства отражены в соответствующем уравнении состояния.

Равновесному состоянию цепи отвечают одинаковые значения всех обобщенных сил во всех системах.

9. Контактная разность обобщенной силы

Опыт иногда показывает, что в условиях равновесия цепи некая сила может претерпевать изменения от системы к системе, т. е. в цепи иногда может наблюдаться скачкообразное изменение силы на поверхностях контакта систем (так называемая контактная разность значений обобщенной силы). При этом внутри каждой системы сила имеет одинаковые значения во всех точках (каждая отдельная система находится в равновесном состоянии), но цепь в целом оказывается как бы неравновесной.

В действительности такое положение является следствием того, что неправильно выбрана обобщенная сила по отношению к данному обобщенному заряду, т. е. заряд и сила не сопряжены между собой. Фактически цепь находится в равновесном состоянии и имеет место равенство значений обобщенной силы во всех ее точках (системах). Но при этом обобщенной является не та сила, которая претерпевает скачкообразные изменения на поверхностях контакта, а некоторая другая, иногда неизвестная сила.

Например, долгое время считалось, что диффузия происходит под действием разности концентраций вещества (предполагалось, что концентрация служит обобщенной силой в диффузионных явлениях). Однако в действительности движущей силой диффузии является не концентрация, а химический потенциал. Поэтому в равновесной цепи термодиффузионных систем всегда наблюдаются скачки концентрации. Но химический потенциал имеет одинаковые значения во всех точках всех систем.

Аналогичным образом в явлениях влагопроводности влажность не является движущей силой переноса. Чтобы убедиться в этом, достаточно посмотреть на равновесную цепь влажных капиллярно-пористых тел. В такой цепи влажность претерпевает изменения от системы к системе.

Предполагается, что в цепи металлов имеется контактная разность электрических потенциалов и, следовательно, электрический потенциал не есть движущая сила процесса переноса электрического заряда.

Если обобщенная сила точно соответствует своему заряду, то в равновесной цепи никаких скачков данной обобщенной силы наблюдаться не должно.

Эффект возникновения контактной разности-некоторой силы можно использовать для нахождения действительной обобщенной силы и построения ее шкалы.

§ 24. ЦЕПЬ СИСТЕМ С ТРЕМЯ СВЯЗАННЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Общие замечания

В общем случае система может обладать тремя или больше связанными внутренними степенями свободы. При соединении многих таких систем в цепь, как и прежде, происходит перераспределение всех обобщенных зарядов, несмотря на то, что некоторые обобщенные силы могут иметь одинаковые начальные значения во всех системах. Результатом этого перераспределения является установление равновесия цепи: каждая обобщенная сила приобретает одинаковые значения во всех точках всех систем.

Перераспределение обобщенных зарядов при соприкосновении различных тел природы является универсальным свойством материи, поскольку оно обусловлено движением, а движение неотделимо от материи. Причина этого перераспределения заключена в наличии внутренних связей между различными формами движения материи. Благодаря этим связям открываются необыкновенные возможности для осуществления процессов взаимного преобразования различных форм движения материи.

2. Роль уравнения состояния

Чтобы оценить количественную сторону эффекта преобразования форм движения, надо знать уравнения состояния для различных тел природы. В настоящее время уравнения состояния подробно изучены лишь для очень небольшого числа тел, таких, как газы, пары, некоторые металлы, диэлектрики и т. д.

Рассмотренные выше уравнения состояния для идеализированных систем (§ 11 и 12) не отражают многих особенностей

в поведении тел. Однако даже с помощью этих простейших уравнений удастся установить главнейшие черты процессов преобразования. Это объясняется тем, что в уравнениях состояния для идеализированных систем содержатся основные (фундаментальные) связи между параметрами и функциями состояния.

Главный недостаток простейших уравнений заключается в следующем. С изменением состояния системы изменяются не только количественные закономерности, но и качественная сторона явления. Например, с изменением состояния (количества обобщенного заряда) может измениться характер (природа) обобщенной силы. Это важное обстоятельство простейшими уравнениями не учитывается. Приходится для разных состояний применять различные уравнения.

Примером может служить термоосмотическая система (§ 12), в которой обобщенной силой считается осмотическое давление. Но это относится лишь к слабым растворам. С увеличением концентрации раствора (обобщенный заряд) уравнение (77) оказывается неприменимым. Однако имеются указания на то, что даже и в слабых растворах движущая сила переноса не есть осмотическое давление.

Другим примером является перенос влаги в капиллярно-пористых телах. С изменением влажности тела (влажность — обобщенный заряд, т. е. объект переноса, но не обобщенная сила), особенно при малых влажностях, сильно изменяются формы связи влаги с материалом. Это приводит к заметному изменению природы обобщенной силы.

По-видимому, во всех случаях переноса массы обобщенной силой следует считать некоторый химический потенциал, природа которого является функцией концентрации. Если воспользоваться графическими и табличными способами представления уравнений состояния (как это делается в случае паров — § 60), то при этом можно добиться удовлетворительной точности расчета процессов переноса.

В случае термоэлектрической цепи систем контактная разность электрических потенциалов (если таковая существует) также может быть обусловлена зависимостью природы обобщенной силы от величины электрического заряда.

В настоящей главе были рассмотрены некоторые предварительные вопросы, касающиеся процессов преобразования различных форм движения материи. Два последующих раздела книги посвящены подробному изучению этих процессов. Там будут в полной мере раскрыты роль и значение отмеченных эффектов.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ТЕРМОКИНЕТИКА

В разделе рассматриваются стационарные процессы переноса обобщенного заряда, для чего требуется введение координат и времени. На этой основе развивается теория первого универсального метода взаимных превращений различных форм движения материи, использующего системы со связанными внутренними степенями свободы.

Раздел опирается на новый фундаментальный опытный факт, согласно которому поток обобщенного заряда при наличии одной внешней степени свободы пропорционален градиенту обобщенной силы, и на прежние понятия равновесности и однородности, которые переработаны применительно к новым условиям. Рассмотрены понятия обратимости и необратимости процессов переноса обобщенного заряда.

Выводятся линейные уравнения переноса для многих потоков (многих внешних степеней свободы системы). Они по существу являются кинетическими уравнениями состояния. Рассматривается вопрос о методах выбора потоков и сил и дается теория различных эффектов преобразования, возникающих в цепях стационарных систем со связанными внутренними степенями свободы. Уделено внимание новым явлениям и эффектам, которые обнаруживаются в таких цепях при общем рассмотрении вопроса.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 25. НЕОДНОРОДНОЕ ПОЛЕ ОБОБЩЕННОЙ СИЛЫ

1. Поле параметров и функций состояния

В термостатике изучаются состояния равновесия (покоя) обобщенного заряда. Если обобщенный заряд находится в состоянии покоя и система является макрофизически однородной, то во всех точках такой системы обобщенная сила имеет одинаковые значения, а обобщенный заряд распределен равномерно по всему объему. Аналогичным образом одинаковые значения во всех точках объема имеют все остальные функции состояния. В таких случаях говорят, что система обладает *однородным*, или *равномерным полем* значений соответствующих величин.

Под полем какой-либо физической величины понимается совокупность значений этой величины во всех точках изучаемой системы в данный момент. Таким образом, равновесная макрофизически однородная система характеризуется равномерными (однородными) полями параметров и функций состояния. Именно благодаря этому столь существенно упрощается анализ термодинамических свойств такой системы.

В термокинетике изучаются не состояния покоя, а *процессы переноса (распространения)* обобщенного заряда. Из предыдущего ясно, что для переноса заряда необходимо в объеме системы иметь неодинаковые значения обобщенной силы. При этом неизбежно нарушается условие (23) равновесного состояния системы. Одновременно в системе неравномерно распределяются обобщенный заряд — нарушается условие (24) термодинамической однородности — и все остальные функции состояния. Иными словами, в термокинетике приходится иметь дело с неоднородными полями параметров и функций состояния.

В общем случае параметры и функции состояния могут изменяться в пространстве (вдоль трех осей координат) и во

времени. В результате каждый параметр и функция состояния оказываются соответствующими функциями координат и времени, т. е.

$$e = f_1(x; y; z; \tau); \quad (146)$$

$$P = f_2(x; y; z; \tau); \quad (147)$$

$$u = f_3(x; y; z; \tau); \quad (148)$$

$$\kappa = f_4(x; y; z; \tau) \text{ и т. д.}, \quad (149)$$

где e — удельный обобщенный заряд;
 P — обобщенная сила;
 u — удельная внутренняя энергия;
 κ — удельная емкость по отношению к обобщенному заряду;
 x, y, z — координаты рассматриваемой точки системы;
 τ — время.

2. Поле обобщенной силы

В термокинетике на первый план выступают те свойства системы, которые связаны с процессами переноса обобщенных зарядов. Движущей силой по отношению к обобщенному заряду является сопряженная с ним обобщенная сила. Поэтому для оценки процессов *переноса* решающее значение приобретает уравнение (147), с помощью которого характеризуется пространственно-временное распределение обобщенной силы в рассматриваемой системе, т. е. определяется изменение обобщенной силы с течением времени в каждой данной точке системы и дается распределение обобщенной силы по всему объему системы в каждый данный момент. Проанализируем подробно свойства уравнения (147). Это позволит глубоко проникнуть в физическое существо процессов переноса обобщенных зарядов и дать их количественную оценку.

3. Неустановившееся, или нестационарное поле

Поле обобщенной силы, описываемое уравнением (147), является *неустановившимся*, или *нестационарным* (по-латински *stationarius* — стоящий, неподвижный), так как согласно этому уравнению обобщенная сила зависит от времени (изменяется со временем). Вследствие нестационарности поля обобщенной силы нестационарным также становится процесс переноса обобщенного заряда, который называется также *нестационарным режимом* (французское слово *régime* — система правил, мероприятий и т. д.). В соответствии с этим можно говорить о нестационарном режиме, или нестационарном состоянии системы.

Нестационарные процессы переноса обобщенного заряда широко применяются в технике (нагрев и охлаждение тел и т. д.). Однако нестационарность вносит много осложнений в термодинамическое изучение соответствующих явлений (третий раздел настоящей книги).

4. Установившееся, или стационарное поле

В *установившемся*, или *стационарном* поле. (*установившийся*, или *стационарный режим*) обобщенная сила любой точки системы не изменяется с течением времени. Математически это условие записывается следующим образом:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = 0. \quad (150)$$

Частная производная от обобщенной силы по времени, т. е. скорость изменения обобщенной силы со временем равна нулю.

Здесь использована не полная производная $\frac{dP}{d\tau}$, а частная производная $\frac{\partial P}{\partial \tau}$. Это объясняется тем, что в общем случае величина P зависит от четырех независимых переменных: x , y , z и τ . В рассматриваемых условиях интерес представляет не полное изменение величины P , обусловленное изменениями всех четырех переменных, а только ее частное изменение, обусловленное изменением переменной τ .

При стационарном состоянии условие (150) справедливо для любой точки системы и любого момента времени. Поэтому уравнение (147) для поля обобщенной силы в условиях стационарного режима приобретает более простой вид

$$P = f_5(x; y; z). \quad (151)$$

Стационарные процессы распространения обобщенного заряда встречаются на практике очень часто. При этом изучение соответствующих явлений заметно облегчается.

Процессы взаимного преобразования различных форм движения материи, изучаемые в термокинетике, относятся именно к условиям стационарного режима системы.

5. Трехмерное поле

Поле обобщенной силы, описываемое уравнениями (147) и (151), является *трехмерным*, так как обобщенная сила зависит от всех трех координат (изменяется вдоль всех трех направлений одновременно). Этот случай неоднородности поля весьма затруднителен для теоретического изучения (отличается большой сложностью, особенно это касается нестационарного режима).

6. Двухмерное поле

Если обобщенная сила остается постоянной вдоль одной из координат, то такое поле называется *двухмерным* (обобщенная сила изменяется вдоль двух направлений). В этом случае частная производная от обобщенной силы по соответствующей координате обращается в нуль, т. е.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0. \quad (152)$$

Это условие означает, что скорость изменения величины P вдоль координаты z равна нулю. В результате уравнение, описывающее поле обобщенной силы, упрощается. Имеем

$$P = f_6(x; y). \quad (153)$$

Это уравнение соответствует стационарному $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} = 0\right)$ двухмерному $\left(\frac{\partial P}{\partial z} = 0\right)$ полю.

7. Одномерное поле

Если обобщенная сила не изменяется вдоль двух координат, то соответствующее поле называется *одномерным* (обобщенная сила изменяется только вдоль одного направления). Для одномерного поля выполняется условие

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0. \quad (154)$$

Скорости изменения величины P вдоль направлений y и z равны нулю.

Для стационарного $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} = 0\right)$ одномерного $\left(\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0\right)$ поля получается уравнение

$$P = f_7(x). \quad (155)$$

Этот случай является наиболее простым и доступным для теоретического изучения.

8. Поверхность уровня

Соединив все точки поля, обладающие одинаковыми значениями обобщенной силы, получим так называемую *поверхность уровня*, или *изоповерхность* (греческое слово *isos* — равный, одинаковый, подобный).

Например, если рассматривается поле температур, то соответствующая поверхность уровня будет *изотермической* поверхностью. Для поля давлений получим *изобарную* поверхность (по-гречески *bagos* — тяжесть; в сложных словах указывает на отношение данных слов к тяжести, давлению), для поля электрических потенциалов — *изопотенциальную* и т. п.

Любая кривая на поверхности уровня представляет собой *линию постоянных обобщенных сил*, или *изолинию* (например, *изотерма*, *изобара*).

Поверхности уровня, относящиеся к двум различным значениям обобщенной силы, пересекаться друг с другом не могут. В противном случае некоторая точка системы (точка, лежащая на линии пересечения двух различных поверхностей уровня) будет обладать одновременно двумя различными значениями обобщенной силы. Поверхность уровня не может оборваться внутри системы и, следовательно, все поверхности уровня либо замыкаются на себя, либо выходят на контрольную поверхность системы.

9. Градиент обобщенной силы

При перемещении вдоль поверхности уровня нельзя обнаружить изменения обобщенной силы (все точки поверхности уровня обладают одинаковыми значениями обобщенной силы). Перемещаясь с одной поверхности уровня на другую, можно наблюдать изменение обобщенной силы.

Скорость изменения обобщенной силы с расстоянием зависит от направления перемещения. Мерой скорости изменения обобщенной силы с расстоянием вдоль какого-либо направления l является отношение

$$\frac{\Delta P}{\Delta l},$$

где ΔP — изменение обобщенной силы, связанное с перемещением вдоль направления l на весьма малое расстояние Δl .

Наибольшая скорость изменения обобщенной силы будет наблюдаться при перемещении вдоль направления *нормали* n (перпендикулярно) к поверхности уровня. При этом расстояние

$$\Delta l = \Delta n$$

(расстояние Δn по направлению нормали является кратчайшим между двумя поверхностями уровня, поэтому отношение $\frac{\Delta P}{\Delta n}$ для этого направления оказывается наибольшим).

Максимальная скорость изменения обобщенной силы с расстоянием (вдоль нормали к поверхности уровня) играет

в термодинамике весьма существенную роль. Она получила наименование *градиента обобщенной силы* (латинское *gradient* — шагающий; мера возрастания или убывания в пространстве какой-либо физической величины при перемещении на единицу длины).

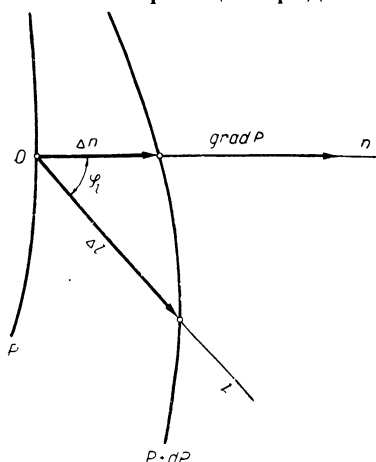
Градиент обобщенной силы является вектором (латинское *vector* — везущий, несущий; прямолинейный отрезок, которому придано определенное направление). По величине этот вектор равен пределу отношения приращения обобщенной силы ΔP к расстоянию Δn при стремлении Δn к нулю, т. е.

$$|\text{grad } P| = \lim \left| \frac{\Delta P}{\Delta n} \right|_{\Delta n \rightarrow 0} = \frac{\partial P}{\partial n}. \quad (156)$$

Градиент обозначен словом *grad*. Вертикальные черточки означают, что имеется в виду абсолютная величина градиента. Частная производная применена по той причине, что градиент может изменяться не только с расстоянием, но и во времени (в дальнейшем частная и полная производные будут использоваться без специальных оговорок).

По направлению градиент совпадает с нормалью, идущей в сторону возрастающих значений обобщенной силы.

10. Проекции градиента на оси координат



Фиг. 21. Схема к определению градиента обобщенной силы.

На фиг. 21 изображены линии пересечения плоскости чертежа с поверхностями уровня, отвечающими значениям обобщенной силы P и $P + dP$. Как видно из фигуры, скорость изменения обобщенной силы вдоль произвольного направления l связана с величиной градиента обобщенной силы (скоростью изменения обобщенной силы вдоль направления нормали к поверхности уровня) соотношением

$$\frac{\partial P}{\partial l} = \frac{\partial P}{\partial n} \cos \varphi_l,$$

где φ_l — угол между направлениями l и n .

Проекции градиента обобщенной силы на декартовы оси координат определяются аналогичными соотношениями. Находим

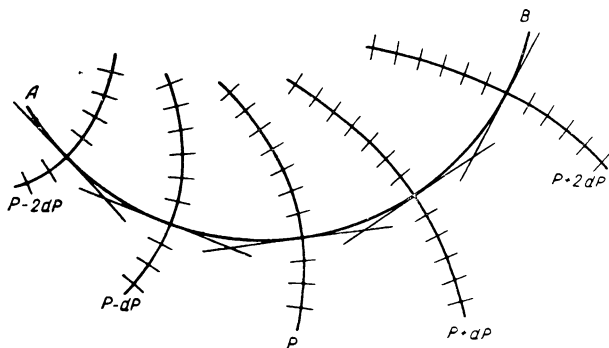
$$\left. \begin{aligned} \text{grad}_x P &= \frac{\partial P}{\partial n} \cos \varphi_x = \frac{\partial P}{\partial x}; \\ \text{grad}_y P &= \frac{\partial P}{\partial n} \cos \varphi_y = \frac{\partial P}{\partial y}; \\ \text{grad}_z P &= \frac{\partial P}{\partial n} \cos \varphi_z = \frac{\partial P}{\partial z}, \end{aligned} \right\} \quad (157)$$

где φ_x , φ_y и φ_z — углы между нормалью и осями координат x , y и z соответственно.

Рассмотренные особенности неоднородного поля обобщенной силы позволяют исследовать вопрос о количественных соотношениях, которыми характеризуется процесс переноса обобщенного заряда.

11. Линия тока

Предположим, что имеется поле обобщенной силы, в котором проведена серия поверхностей уровня. На фиг. 22 изображены следы пересечения этих поверхностей плоскостью чертежа (линии постоянных значений обобщенной силы или изолинии). Проведем через каждую точку поверхностей уров-



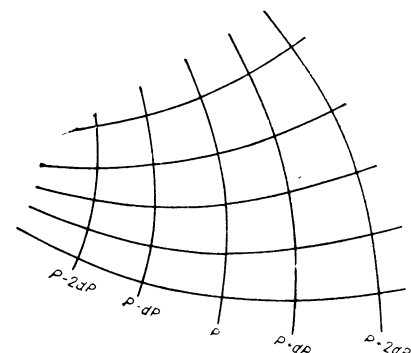
Фиг. 22. Схема построения линии тока AB

ня короткий отрезок, направленный по нормали к этим поверхностям. Затем через те же точки проведем серию кривых, каждая из которых будет касательна к соответствующим отрезкам. В результате получится совокупность кривых, перпендикулярных ко всем поверхностям уровня (на фиг. 22 показана одна такая кривая AB). Рассмотрим некоторые свойства кривых типа AB .

Направление кривой AB в каждой точке поля совпадает с направлением нормали. Но нормаль совпадает (по направлению) с градиентом обобщенной силы. Следовательно, линия AB определяет направление, вдоль которого наблюдается максимальная скорость изменения обобщенной силы с расстоянием (отрезки линии AB , отсекаемые поверхностями уровня, представляют собой кратчайшие расстояния между

этими поверхностями). Это свойство линии AB играет важную роль в теории распространения обобщенного заряда (термокинетике).

Действительно, уже неоднократно указывалось, что перераспределение обобщенного заряда в системе происходит лишь при наличии неоднородного поля обобщенной силы, т. е. при наличии скорости изменения обобщенной силы с расстоянием, не равной нулю. Если мысленно перемещаться в поле вдоль поверхности



Фиг. 23. Совокупность линий постоянных значений обобщенной силы и линий тока.

уровня, то скорость изменения величины P с расстоянием будет равна нулю (фиг. 21). Значит, вдоль поверхности уровня перенос обобщенного заряда отсутствует.

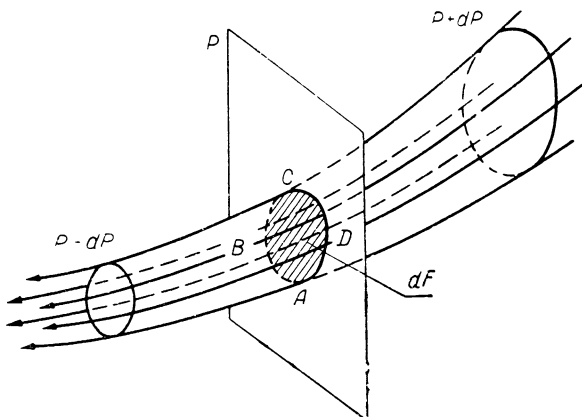
Если мысленно перемещаться по направлению l , не совпадающему с направлением изолинии, то при этом вследствие изменения величины P с расстоянием должен наблюдаться перенос обобщенного заряда. Максимальные значения скорости изменения обобщенной силы имеет вдоль направления линии AB . Следовательно, вдоль линии AB будет наблюдаться и наибольший перенос обобщенного заряда. Для процессов переноса обобщенного заряда направление AB является самым характерным.

Линия, нормальная к поверхностям уровня и определяющая главное направление переноса обобщенного заряда, называется *линией тока* (соответствующая совокупность линий тока изображена на фиг. 23).

Заметим, что в некоторых случаях (например, когда перенос обобщенного заряда сопровождается возникновением значительных сил инерции) направление линии, перпендикулярной к поверхностям уровня, не совпадает с фактической траекторией перемещения обобщенного заряда. Однако число таких случаев ограничено. Кроме того, в термокинетике, в основном, рассматриваются установившийся (стационарный) режим и одномерные поля. В этих условиях линии, нормальные к поверхностям уровня, всегда совпадают с траекторией фактического перемещения обобщенного заряда.

12. Трубка тока

Мысленно изобразим на поверхности уровня некоторый замкнутый контур $ABCD$ (фиг. 24). Проведем через каждую точку контура соответствующую линию тока. Поверхность, образованная этими линиями, называется *трубкой тока*.



Фиг. 24. Схематическое изображение трубки тока.

Трубка тока представляет собой канал, внутри которого происходит перенос (течение) обобщенного заряда. Обобщенный заряд, перемещающийся в трубке тока, называется *струйкой*.

В общем случае сечение (dF) трубки тока изменяется по ее длине. Обобщенная сила также изменяется с расстоянием (фиг. 24). Форма, размеры и положение трубки тока в стационарном поле остаются постоянными, а в нестационарном поле — изменяются со временем.

13. Направление переноса обобщенного заряда

Многовековой опыт изучения различных макрофизических явлений показывает, что во всех без исключения случаях обобщенный заряд самопроизвольно (сам собою) перемещается (перетекает) из зоны с большим значением обобщенной силы в зону с меньшим значением обобщенной силы, т. е. с *верхнего уровня* (значений обобщенной силы) *на нижний уровень*. В повседневной практике каждому человеку очень часто приходится убеждаться именно в таком направлении развития самопроизвольных процессов, и поэтому высказанное положение обычно воспринимается как сам собою разумеющийся факт.

Например, все привыкли видеть, что жидкость течет сверху вниз, термический заряд переходит от нагретого тела к холод-

ному, газ перетекает из зоны с большим давлением в зону с меньшим давлением и т. п., но никто никогда не наблюдал процессов обратного направления.

Из сказанного следует, что направление переноса обобщенного заряда прямо противоположно направлениям нормали и градиента обобщенной силы, так как нормаль и градиент направлены в сторону возрастающих значений обобщенной силы (фиг. 21), а струйка обобщенного заряда — в сторону убывающих значений обобщенной силы (направление струйки на фиг. 24 показано стрелками).

§ 26. УДЕЛЬНЫЙ ПОТОК ОБОБЩЕННОГО ЗАРЯДА

1. Количество протекшего заряда

Предположим, что в струйке на поверхности уровня (фиг. 24) мысленно выделена бесконечно малая площадка dF . Через нее протекает обобщенный заряд E . Очевидно, при прочих равных условиях элементарное количество протекающего заряда dE должно быть пропорционально величине площадки dF и элементарному времени протекания заряда $d\tau$.

Это положение легко уяснить на примере потока жидкости, внутри которой мысленно выделена площадка dF . Количество жидкости, прошедшей через эту площадку, тем больше, чем больше размеры площадки и время течения.

2. Поток обобщенного заряда

Соответствующий коэффициент пропорциональности обозначим через J . Тогда можно записать

$$dE = J dF d\tau, \quad (158)$$

или

$$J = \frac{dE}{dF d\tau}. \quad (159)$$

Величина J является количеством обобщенного заряда, который протекает через единицу площади, выделенной на поверхности уровня, в единицу времени. По существу эта величина представляет собой *удельный поток обобщенного заряда*. В термокинетике ее именуют *потоком обобщенного заряда*, или просто *потоком*.

Поток можно переписать в форме

$$J = \frac{dE}{d\tau} \frac{1}{dF}.$$

Отношение $\frac{dE}{d\tau}$ — скорость потока, т. е. скорость изменения количества перенесенного заряда со временем. Скорость потока, отнесенная к площади его поперечного сечения, является удельной скоростью потока. Следовательно, поток J можно также назвать *удельной скоростью потока обобщенного заряда*.

3. Термодинамическая однородность потока

Согласно выражению (159) поток $\mathbf{J}$ — это количество протекающего обобщенного заряда, который отнесен к единице площади сечения и единице времени. Такая запись возможна лишь при условии, что величина потока $\mathbf{J}$ однородна на площади dF и во времени $d\tau$ (одинакова во всех точках площади dF и не изменяется внутри интервала времени $d\tau$).

В термостатике при определении удельных параметров и функций состояния (глава III) термодинамическая однородность системы достигалась за счет создания макrofизической однородности материала и приведения системы в равновесное состояние (заряд приходит в состояние покоя). В противоположность этому в термокинетике избирают другой путь — сокращение размеров изучаемого объекта. Например, в рассматриваемом случае для получения термодинамически однородного потока выбирается настолько малая площадка dF , чтобы в ее пределах не наблюдалось заметной разницы в составе материала системы. Этим как бы соблюдается условие макrofизической однородности. Кроме того, с уменьшением размеров площадки dF в отдельных ее точках практически не наблюдается также разницы в значениях градиента обобщенной силы. Этим исключается влияние неоднородности поля обобщенной силы. В совокупности оба обстоятельства приводят к тому, что поток $\mathbf{J}$ имеет практически одинаковые значения во всех точках площадки dF (термодинамически однороден в пределах площадки dF).

Однородность потока во времени достигается за счет выбора такого малого отрезка времени, в пределах которого величина $\mathbf{J}$ могла бы практически рассматриваться как постоянная (однородная во времени).

В дальнейшем еще не раз придется встретиться с подобными приемами.

§ 27. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ФОРМА ВЫРАЖЕНИЯ ПОТОКА

1. Связь между потоком и градиентом

Удельный поток обобщенного заряда по существу представляет собой количественную меру переноса. Выше было показано, что поток возникает только в неоднородном поле обобщенной силы, причем самой важной характеристикой неоднородности является градиент обобщенной силы (скорость изменения обобщенной силы в направлении нормали к поверхностям уровня). Поэтому, чтобы аналитически определить количественную меру переноса (поток) через свойства поля обобщенной силы, надо прежде всего посмотреть, существует ли непосредственная связь между потоком и градиентом.

Опыт показывает, что такая связь существует. В разное время экспериментально были установлены законы переноса определенных зарядов в поле соответствующих сил и оказалось, что в большинстве случаев поток пропорционален градиенту. Рассмотрим этот вопрос более подробно применительно к различным явлениям, а затем сделаем необходимые обобщения.

Заметим, что соответствующие опытные законы переноса были открыты в разных областях знаний. Это наложило отпечаток на терминологию и на форму аналитического выражения этих законов. В настоящей книге, в соответствии с принятой методикой, используется единая терминология и дается единая форма выражения опытных законов переноса.

2. Электрические явления

Предположим, что в макрофизически однородном проводнике распространяется электрический заряд. Для простоты будем считать, что рассматривается стационарный режим течения и одномерное поле электрического потенциала (если режим нестационарный, то явление усложняется, так как на основной поток заряда накладывается дополнительный, вызванный явлением *самоиндукции*). Все остальные обобщенные силы (температура, давление и т. д.) имеют постоянные и одинаковые во всех точках системы значения.

Благодаря стационарности режима потенциал любой точки проводника не изменяется со временем. Также неизменным является поток в каждой точке сечения.

Одномерность поля достигается за счет того, что проводнику придан вид стержня постоянного сечения F . В результате все линии тока параллельны между собой (параллельны направлению x и оси стержня), а поверхности уровня представляют собой плоскости, перпендикулярные оси стержня. Таким образом, направление оси x совпадает с направлением нормали к поверхностям уровня и направлением градиента электрического потенциала.

Распределение электрического потенциала φ вдоль оси x отвечает уравнению прямой линии

$$\varphi = ax + b,$$

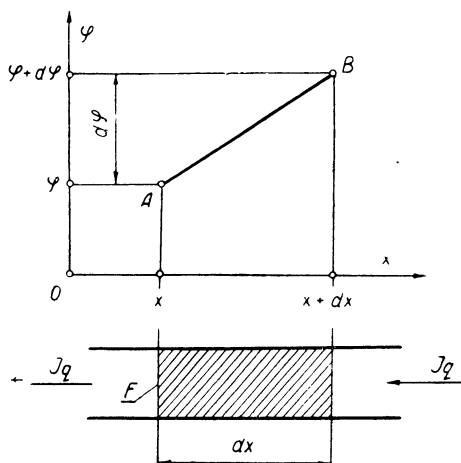
где a и b — постоянные коэффициенты.

Градиент электрического потенциала вдоль оси x имеет постоянное значение, так как

$$\frac{d\varphi}{dx} = a.$$

Соответствующая схема изображена на фиг. 25, где отрезок AB показывает распределение электрического потенциала вдоль стержня на участке длиной dx .

Таким образом, изучаемая термокинетическая система представляет собой участок (длиной dx) однородного стержня (на фиг. 25 этот участок заштрихован). Благодаря макрофизической однородности и одномерности поля поток заряда внутри стержня является однородным в пространстве (одинаковым во всех точках системы). Вследствие стационарности режима поток однороден (постоянен) во времени.



Фиг. 25 Схема течения электрического заряда.

Для стержня, изображенного на фиг. 25, Георгом Омом в 1826 г. было экспериментально установлено, что поток электрического заряда J_q пропорционален градиенту электрического потенциала, т. е.

$$J_q = -\sigma \frac{d\varphi}{dx}. \quad (160)$$

В учении об электричестве коэффициент пропорциональности σ получил наименование *удельной проводимости*, или *электропроводности*. Знак минус, стоящий в правой части формулы (160), указывает на то, что градиент потенциала и поток электрического заряда направлены в прямо противоположные стороны, т. е. составляют между собой угол, который равен 180° (фиг. 25).

Количество электрического заряда dq , протекшего через сечение F стержня за время $d\tau$, находится по формуле типа (158). Имеем

$$dq = J_q F d\tau = -\sigma \frac{d\varphi}{dx} F d\tau. \quad (161)$$

Для трехмерного поля выражение (160) можно переписать в векторной форме. Находим

$$\vec{J}_q = -\sigma \operatorname{grad} \varphi. \quad (162)$$

Здесь величины $\vec{J}_q$ и $\operatorname{grad} \varphi$ являются векторами, расположенными на одной прямой, но направленными в противоположные стороны. Проекции вектора $\vec{J}_q$ потока электрического заряда на оси координат находятся с помощью выражений (157) и (162).

Если вместо удельной проводимости σ ввести обычное понятие сопротивления проводника R в соответствии с соотношением

$$\sigma = \frac{dx}{FdR},$$

то из выражения (160) получится

$$\mathbf{J}_q F = -\frac{d\varphi}{dR}.$$

Произведение $\mathbf{J}_q F$ представляет собой так называемую *силу тока* i (количество электрического заряда, который проходит через площадку F за единицу времени). Приращение $d\varphi$ потенциала в направлении потока $\mathbf{J}_q$ заряда является отрицательным (значения электрического потенциала убывают в направлении течения заряда). Поэтому для проводника конечной длины l приращение $d\varphi$ можно заменить конечной величиной $-\varphi$.

На основании изложенного последнюю формулу можно переписать следующим образом:

$$i = \frac{\varphi}{R}.$$

Именно в таком виде записывается уравнение *закона Ома* в учении об электричестве. Согласно этому закону сила тока пропорциональна падению напряжения на участке цепи и обратно пропорциональна сопротивлению этого участка.

Для термокинетики представляет интерес уравнение закона Ома, записанное в форме (160).

3. Диффузионные явления

В макрофизически неоднородной смеси газов и жидкостей, и даже в макрофизически неоднородных твердых телах, наблюдается перемещение частиц. Такое относительное движение компонентов смеси называется *диффузией*.

В 1855 г. Фиком был экспериментально установлен закон диффузии, согласно которому поток диффундирующего вещества пропорционален градиенту его концентрации. Для одномерного поля концентрации (при постоянстве всех прочих обобщенных сил) имеем

$$\mathbf{J}_m = -D' \frac{dC}{dx}, \quad (163)$$

где $\mathbf{J}_m$ — поток вещества (вес или число молей вещества, продиффундировавшего через единицу площади за единицу времени);

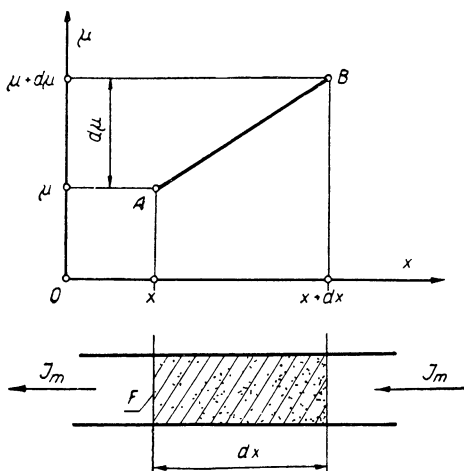
D' — коэффициент диффузии;

C — концентрация диффундирующего вещества (в данном случае она играет роль обобщенной силы).

Полное количество вещества, прошедшего через площадку F за время $d\tau$,

$$dm = J_m F d\tau = -D' \frac{dC}{dx} F d\tau. \quad (164)$$

Более поздние исследования показали (Хартли, 1931 г.), что при количественной оценке явлений диффузии правиль-



Фиг. 26. Схема диффузии.

нее брать не градиент концентрации $\frac{dC}{dx}$, а градиент химического потенциала $\frac{d\mu}{dx}$. Тогда формулы (163) и (164) переписутся в виде (фиг. 26):

$$J_m = -D \frac{d\mu}{dx} \quad (165)$$

и

$$dm = J_m F d\tau = -D \frac{d\mu}{dx} F d\tau. \quad (166)$$

Коэффициент диффузии D , входящий в формулы (165) и (166), отличается большим постоянством при изменении состава смеси.

4. Химические явления

Для химических реакций и фазовых превращений также должны быть справедливы формулы типа (165) и (166), со-

гласно которым поток вещества линейно связан с градиентом химического потенциала. Имеем

$$J_m = -L \frac{d\mu}{dx} \quad (167)$$

и

$$dm = J_m F d\tau = -L \frac{d\mu}{dx} F d\tau. \quad (168)$$

где L — химическая «проводимость».

В этом случае связь между потоком и градиентом содержит весьма важную условность, суть которой заключается в том, что, в отличие от других процессов, процессы обмена массой при химических и фазовых превращениях происходят с малозаметными перемещениями массы (в § 2 на стр. 28 подробно рассмотрен механизм этих процессов). В результате определение величины перемещения dx затруднено. Несколько условный смысл приобретает также коэффициент проводимости L , который следует рассматривать как своеобразный коэффициент «химической», или «фазовой» диффузии.

Однако эта условность принципиального значения не имеет (§ 56). Кроме того, с помощью особых приемов (де Донде, 1936 г. и др.) можно обойтись, если это необходимо, без применения формул (167) и (168).

Замечено, что линейный характер зависимости между потоком и движущей причиной процесса наблюдается лишь вблизи состояния равновесия термодинамической системы (т. е. по существу вблизи стационарного состояния).

5. Фильтрационные явления

Рассмотрим в качестве системы капиллярно-пористое тело (песок, грунт и т. п.), через которое под действием разности давлений *фильтруется* (французское слово *filtrer* и латинское *filtrum* — войлок; фильтрация — процеживание, просачивание жидкости через пористую среду) жидкость. В случае однородного поля давлений (все остальные обобщенные силы постоянны во времени и одинаковы во всех точках системы) поток жидкости пропорционален градиенту давления (фиг. 27). Имеем

$$J_\phi = -K \frac{dp}{dx} \quad (169)$$

и

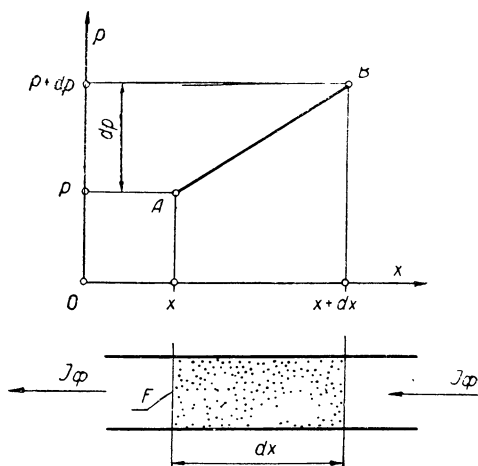
$$dV_\phi = J_\phi F d\tau = -K \frac{dp}{dx} F d\tau, \quad (170)$$

где J_ϕ — поток жидкости (объем жидкости, прошедшей через единицу площади сечения тела за единицу времени);

K — коэффициент проводимости по отношению к объему,

$$K = \frac{k}{\gamma};$$

k — коэффициент фильтрации Дарси (играет роль коэффициента проводимости по отношению к весу жидкости);



Фиг. 27. Схема фильтрации жидкости через пористую среду.

γ — удельный вес фильтрующейся жидкости;

$\frac{dp}{dx}$ — градиент давления;

dV_ϕ — количество (объем) жидкости, профильтровавшей через площадь F за время $d\tau$.

Формула (169), записанная в несколько ином виде, была экспериментально найдена Дарси в 1856 г.

Обе формулы (169) и (170) можно переписать применительно к потоку жидкости, выраженному не в единицах объема, а в единицах веса. Имеем

$$J'_\phi = -k \frac{dp}{dx} \quad (171)$$

и

$$dG_\phi = J'_\phi F d\tau = -k \frac{dp}{dx} F d\tau. \quad (172)$$

где J'_ϕ — поток жидкости (вес жидкости, профильтровавшей через единицу площади за единицу времени);

dG_ϕ — вес жидкости, профильтровавшей через площадь F за время $d\tau$.

Все остальные обозначения те же, что и в формулах (169) и (170).

В гидравлике принято уравнение закона Дарси записывать следующим образом:

$$Q = k \omega J,$$

где Q — так называемый расход жидкости (объем жидкости, профильтровавшейся через сечение F за единицу времени);

k — коэффициент фильтрации Дарси;

ω — площадь сечения тела;

J — гидравлический (или пьезометрический) уклон.

Гидравлический уклон J выражается через потерю напора dH на участке dx , т. е.

$$J = - \frac{dH}{dx}.$$

Потеря напора dH связана с перепадом давлений dp соотношением

$$dp = \gamma dH,$$

где γ — удельный вес жидкости.

Разделив левую и правую части формулы Дарси на ω и подставив в нее значение гидравлического уклона, получим

$$J_{\Phi} = \frac{Q}{\omega} = - \frac{k}{\gamma} \frac{dp}{dx} = - K \frac{dp}{dx},$$

или

$$J'_{\Phi} = - k \frac{dp}{dx},$$

где

$$K = \frac{k}{\gamma}.$$

Найденные выражения совпадают с приведенными выше формулами (169) и (171).

6. Механические явления

Для механических взаимодействий системы и окружающей среды движущей силой процесса переноса является давление, а объектом переноса (обобщенным зарядом) — объем. Следовательно, надо найти соответствующую форму выражения потока объема J_v через градиент давления. Для одномерного поля и стационарного режима можно записать (фиг. 28)

$$J_v = - \xi \frac{dp}{dx} \quad (173)$$

и

$$dV = J_v F d\tau = - \xi \frac{dp}{dx} F d\tau, \quad (174)$$

где J_v — поток объема (объем жидкости, протекшей через единицу площади сечения за единицу времени);

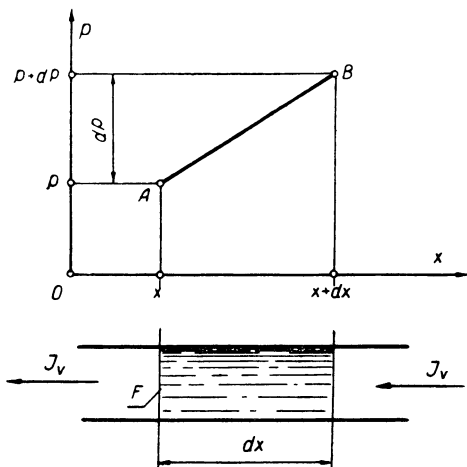
ξ — коэффициент проводимости по отношению к объему;

dV — объем жидкости, протекшей через площадку F за время $d\tau$.

Формулы (173) и (174) характеризуют закон движения вязкой (реальной) жидкости. Под жидкостью в данном случае понимаются газ и собственно жидкость.

Если рассматривать не объем, а вес протекшей жидкости (газа), то предыдущие формулы примут вид:

$$J_G = -\xi' \frac{dp}{dx} \quad (175)$$



Фиг. 28. Схема течения жидкости (или газа) по каналу.

и

$$dG_v = J_G F d\tau = -\xi' \frac{dp}{dx} F d\tau, \quad (176)$$

где J_G — поток жидкости (вес жидкости, протекшей через единицу площади за единицу времени);

ξ' — коэффициент проводимости по отношению к весу жидкости,

$$\xi' = \gamma \xi;$$

γ — удельный вес жидкости;

dG_v — вес жидкости, протекшей через площадку F за время $d\tau$.

Если рассматривать процесс движения жидкости (газа) по трубам и каналам, то коэффициенты проводимости ξ и ξ' приобретают простой и ясный физический смысл: они могут быть выражены через известный коэффициент сопротивления ζ . Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Согласно формуле Дарси

$$\Delta p = \zeta \frac{x}{D} \frac{\rho w^2}{2}, \quad (177)$$

где Δp — потеря давления на участке x трубопровода.

ζ — коэффициент динамического сопротивления трубопровода;

D — диаметр трубопровода;

ρ — плотность жидкости (газа),

$$\zeta = \frac{\gamma}{g};$$

g — ускорение силы тяжести;
 w — скорость жидкости (газа).

Перепишем уравнение Дарси в дифференциальной форме:

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{\zeta}{D} \frac{\rho w^2}{2}.$$

Путь, который проходит жидкость (газ), можно определить как объем V , деленный на площадь поперечного сечения F . Скорость жидкости равна пути, деленному на время. Следовательно, скорость жидкости

$$w = \frac{d\left(\frac{V}{F}\right)}{d\tau} = \frac{dV}{Fd\tau},$$

так как F — величина постоянная.

Теперь формулу Дарси можно переписать в виде

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{\zeta}{D} \frac{\rho w}{2} \frac{dV}{Fd\tau}.$$

Сравним это выражение с формулой (174) для объема протекшей жидкости (газа). Имеем

$$\xi = \frac{1}{\zeta} \frac{2D}{\rho w}. \quad (178)$$

Этим уравнением связывается коэффициент проводимости ξ по отношению к объему с коэффициентом сопротивления ζ (напомним, что коэффициент проводимости $\xi' = \gamma \xi$).

Известно, что коэффициент ζ является функцией критерия Рейнольдса (Re). Величина

$$Re = \frac{wD}{\nu} = \frac{\rho wD}{\mu},$$

где ν — кинематическая вязкость;

μ — динамическая вязкость;

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}.$$

В отдельных частных случаях (в определенных областях значений критерия Re) получаются очень простые зависимости между ζ и Re , а следовательно, и между ξ и ζ . Например, для ламинарного потока несжимаемой жидкости (в известных условиях газ может вести себя как несжимаемая жидкость) согласно закону Гагена-Пуазейля имеем ($Re < 2320$)

$$\zeta = \frac{64}{Re} = \frac{64\nu}{wD}.$$

Следовательно, коэффициент проводимости

$$\xi = \frac{1}{\mu} \frac{D^2}{32} = \frac{1}{\mu} \frac{F}{8\pi}. \quad \text{[179]}$$

При турбулентном режиме движения жидкости для ограниченных интервалов значений Re можно пользоваться расчетными формулами вида

$$\zeta = \frac{A}{Re^n},$$

где A и n — опытные коэффициенты.

При $Re < 100\,000$ это выражение превращается в известную формулу Блазиуса

$$\zeta = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re}}.$$

Для этих условий коэффициент проводимости

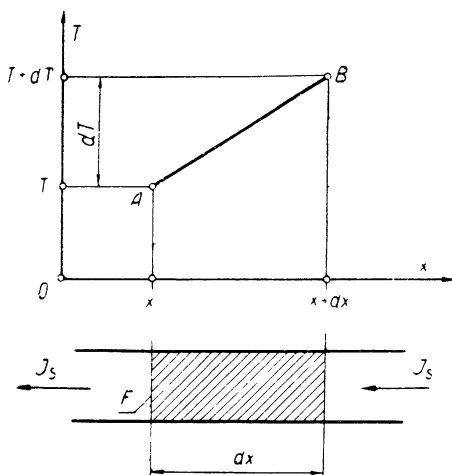
$$\xi = \frac{1}{0,1582} \sqrt[4]{\frac{D^5}{\mu \rho^3 \omega^3}}. \quad (180)$$

Из выражений (178)–(180) видно, что коэффициент проводимости ξ является величиной, обратной сопротивлению. В простейшем случае ламинарного режима — формула (179)—величина ξ обратна динамической вязкости μ и не зависит от скорости ω течения.

7. Термические явления

Процесс распространения термического заряда (энтропии) в условиях одномерного температурного поля подчиняется уравнениям (фиг. 29):

$$\mathbf{J}_s = -\chi \frac{dT}{dx} \text{ ккал/м}^2\text{час}^\circ\text{C} \quad (181)$$



Фиг. 29. Схема течения термического заряда (энтропии).

и

$$dS = \mathbf{J}_s F d\tau = -\chi \frac{dT}{dx} F d\tau \text{ ккал/}^\circ\text{C}, \quad (182)$$

где $\mathbf{J}_s$ — поток термического заряда (количество энтропии, которая проходит через единицу площади за единицу времени);

χ — коэффициент теплопроводности, т. е. коэффициент проводимости по отношению к термическому заряду

(не смешивать с коэффициентом «теплопроводности», являющимся коэффициентом «проводимости» по отношению к теплоте);

dS — количество термического заряда (энтропии), который проходит через площадку F за время $d\tau$.

Анализ этих уравнений будет выполнен в § 28—30.

8. Обобщение формы выражения потока

Приведенные многочисленные примеры показывают, что существует несомненная связь между потоком субстрата переноса (обобщенного заряда) и градиентом той физической величины, которая рассматривается в качестве движущей (обобщенной) силы процесса. В большинстве случаев поток и градиент обобщенной силы связаны между собой простой линейной зависимостью.

Правда, для некоторых явлений не всегда удастся сразу правильно и четко определить, что следует понимать под субстратом переноса и что — под обобщенной силой. Но если такое определение сделано, то дальнейшее выражение потока через градиент не вызывает особых затруднений.

На основе приведенных примеров можно дать обобщенное аналитическое выражение для потока. В случае одномерного стационарного поля обобщенной силы получим

$$\mathbf{J} = -L \frac{dP}{dx} \quad (183)$$

и

$$dE = \mathbf{J} F d\tau = -L \frac{dP}{dx} F d\tau, \quad (184)$$

где $\mathbf{J}$ — поток (количество обобщенного заряда, который проходит через единицу площади за единицу времени);

L — проводимость по отношению к рассматриваемому обобщенному заряду;

$\frac{dP}{dx}$ — градиент обобщенной силы;

dE — количество заряда, который проходит через площадку F за время $d\tau$.

Под обобщенным потоком $\mathbf{J}$ следует понимать поток $\mathbf{J}_q$ электрического заряда, поток $\mathbf{J}_m$ вещества, поток $\mathbf{J}_f$ фильтрующейся жидкости, поток $\mathbf{J}_v$ объема, поток $\mathbf{J}_s$ термического заряда и многие другие потоки, которые здесь не упомянуты. Удельная проводимость L является величиной, обратной удельному сопротивлению, которое оказывает система прохождению через нее обобщенного заряда. Под проводимостью L понимаются электропроводность σ , коэффициент

диффузии D , коэффициент проводимости по отношению к объему K , проводимость ξ по отношению к объему, коэффициент термопроводности γ и т. д.

Градиент обобщенной силы (электрического потенциала ϕ , химического потенциала μ , давления p , температуры T и т. д.) в так называемой *термодинамике необратимых процессов* именуется силой и обозначается через X . Введем такое же обозначение и будем в дальнейшем величину X называть (в отличие от обобщенной силы) *кинетической силой*.

Через кинетическую силу поток выражается следующим образом:

$$J = LX. \quad (185)$$

Как уже было отмечено, величина $\frac{1}{L}$ является *удельным сопротивлением системы* (отнесено к единице площади сечения и единице длины проводника). Полное сопротивление системы (длиной Δx и поперечным сечением F)

$$R = \frac{1}{L} \frac{\Delta x}{F}, \quad (186)$$

где Δx — длина рассматриваемого участка проводника.

Через сопротивление R поток J может быть записан следующим образом

$$J = \frac{1}{R} \frac{\Delta P}{F} \quad (187)$$

или

$$dE = \frac{\Delta P}{R} d\tau, \quad (188)$$

где ΔP — разность значений обобщенной силы на концах проводника длиной Δx .

Обобщенное линейное уравнение (183) переноса, выражающее поток через градиент обобщенной силы, относится к числу фундаментальных опытных соотношений термодинамики. Это уравнение будет использовано для изучения процессов распространения обобщенного заряда и для вывода общих линейных уравнений переноса при наличии нескольких потоков.

§ 28. ТЕПЛОТА ДИССИПАЦИИ

1. Преобразование различных форм движения материи

Покой обобщенного заряда может длиться сколь угодно времени, не вызывая никаких изменений форм движения материи, которыми обладает рассматриваемая равновесная си-

стема. Перенос обобщенного заряда вносит принципиально новые черты в состояние системы: оно перестает быть равновесным, причем перемещение обобщенного заряда вызывает преобразование различных форм движения материи. Превращение различных форм движения материи в неравновесной системе представляет собой чрезвычайно важный опытный факт, в корне изменяющий суть явлений и заставляющий искать новые методы их количественной оценки, а также приспособить уже известные понятия термостатики применительно к новым условиям.

Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что преобразования различных форм движения материи (именно этот вопрос интересует термодинамику в первую очередь) часто сопровождают процессы переноса обобщенного заряда. Эти процессы сейчас широко используются в технике, а в будущем они призваны играть решающую роль.

Рассмотрим количественную сторону процесса преобразования различных форм движения материи на простейших примерах системы, обладающей одной внешней степенью свободы.

2. Электрические явления

Закон переноса обобщенного заряда в общем виде описывается формулами (183)—(188). Их анализ позволяет для рассматриваемых простейших примеров найти необходимую количественную меру преобразования движения. Чтобы яснее была картина преобразования, рассмотрим последовательно каждое явление в отдельности, а затем сделаем необходимые обобщения. Начнем с электрических явлений.

В качестве системы возьмем отрезок проводника-стержня длиной dx (фиг. 25). Контрольной поверхностью системы служат боковая поверхность (являющаяся трубкой тока) стержня на участке dx и две торцовые плоскости, отвечающие значениям координаты x и $x+dx$. Торцовые плоскости являются поверхностями уровня со значениями электрического потенциала φ и $\varphi+d\varphi$ соответственно. Выделенная система на фиг. 25 заштрихована.

Электрический заряд как бы пронизывает рассматриваемую систему. Он входит в систему справа через торцовую поверхность с координатой $x+dx$ и выходит из системы слева через торцовую поверхность с координатой x . Обмена зарядом на боковой поверхности системы нет, так как боковая поверхность образована линиями тока (градиент электрического потенциала в направлении, перпендикулярном к линиям тока, равен нулю).

Процесс переноса электрического заряда через систему описывается уравнением (161). Этим уравнением определяется количество перенесенного заряда. Вопрос о работе, которую

совершает электрический заряд, проходя через систему, остается открытым. Уравнением (161) он непосредственно не решается. Но оно дает исходные данные, необходимые для ответа на поставленный вопрос.

Из предыдущего (§ 2) известно, что переход электрического заряда через контрольную поверхность системы сопровождается совершением работы, величина которой определяется по формуле (16). Уравнение (161) определяет величину заряда dq через значения потенциала на контрольной поверхности (на участке dx). Следовательно, совокупности уравнений (16) и (161) вполне достаточно, чтобы сделать нужные выводы.

При входе заряда в систему через часть контрольной поверхности с потенциалом $\varphi + d\varphi$ заряд dq совершает работу

$$dQ_1 = (\varphi + d\varphi) dq.$$

Согласно правилу знаков (§ 2) работа dQ_1 положительна. При этом правильнее говорить, что окружающая среда совершает работу над системой.

Выходя из системы через контрольную поверхность с потенциалом φ , заряд совершает работу

$$dQ_2 = \varphi dq.$$

Эта работа отрицательна. При этом говорят, что система совершает работу над окружающей средой.

Работа dQ_1 входа заряда в систему превышает работу dQ_2 выхода заряда из системы. Разность работ

$$dQ = dQ_2 - dQ_1,$$

или

$$dQ = \varphi dq - (\varphi + d\varphi) dq = -d\varphi dq. \quad (189)$$

Величина dQ представляет собой ту работу, которую совершает электрический заряд, проходя внутри системы. Величина dQ положительна, так как $d\varphi$ отрицательно. Перенос заряда внутри системы связан с преодолением сопротивления системы этому переносу. О роли сопротивления в процессе переноса можно судить по формуле (188).

Согласно выражению (189) работа dQ пропорциональна разности потенциалов $d\varphi$ и количеству протекшего электрического заряда dq .

Опыт показывает, что преодоление внутреннего сопротивления системы прохождению через нее электрического заряда сопровождается *превращением электрической формы движения в термическую*. Количественной мерой превращения движения является величина dQ , т. е. произведение $d\varphi dq$.

Рассмотренный пример является очень характерным.

Дальнейший анализ будет приводить к аналогичным результатам.

Впервые тепловое действие тока было открыто Д. П. Джоулем в 1843 г. и Э. Х. Ленцем в 1844 г. С тех пор соответствующий закон носит название закона Джоуля—Ленца. Согласно этому закону количество выделяющейся теплоты

$$Q = i \varphi \tau \text{ дж},$$

или

$$Q = 0,24 \cdot 10^{-3} i \varphi \tau \text{ ккал},$$

где i — сила тока;

φ — разность потенциалов;

τ — время;

$0,24 \cdot 10^{-3}$ — переводный коэффициент ($1 \text{ дж} = 0,24 \cdot 10^{-3} \text{ ккал}$).

Для элементарного отрезка времени $d\tau$ и для элементарной разности потенциалов $d\varphi$ формула Джоуля—Ленца имеет вид

$$dQ = -id\varphi d\tau.$$

Силу тока i можно определить из соотношения

$$i = \frac{dq}{d\tau}.$$

Следовательно, количество выделяющейся теплоты

$$dQ = - \frac{dq}{d\tau} d\varphi d\tau = -d\varphi dq.$$

Эта форма выражения количества теплоты в точности совпадает с уравнением (189).

Тепловая форма движения, появляющаяся в проводнике с током, в учении об электричестве называется *джоулевым теплом*.

3. Диффузионные явления

Процесс диффузии вещества сквозь систему (фиг. 26) сопровождается совершением работы dQ_1 входа вещества в систему и работы dQ_2 выхода вещества из системы. Величины dQ_1 и dQ_2 подсчитываются по формуле типа (19). Имеем

$$dQ_1 = (\mu + d\mu) dm$$

и

$$dQ_2 = \mu dm.$$

Разность

$$dQ = dQ_2 - dQ_1 = -d\mu dm \quad (190)$$

соответствует работе, которую совершает количество вещества dm , преодолевая внутреннее сопротивление системы.

Опыт показывает, что диффузия вещества внутри системы сопровождается превращением диффузионной формы движения материи в термическую.

4. Химические явления

Для химических явлений справедлива формула (190)

$$dQ = dQ_2 - dQ_1 = \mu dm - (\mu + d\mu) dm,$$

или

$$dQ = -dp \, dm.$$

Опыт показывает, что работа «химического заряда» dm , связанная с преодолением внутреннего сопротивления системы, сопровождается *превращением химической формы движения в термическую*.

5. Фильтрационные явления

Опыт показывает, что фильтрация жидкости через пористую систему (фиг. 27) сопровождается *преобразованием фильтрационной формы движения материи в термическую*. Количественная мера преобразования находится, как и прежде, следующим образом.

Работа входа жидкости (газа) в систему

$$dQ_1 = (p + dp) dV_\Phi,$$

работа выхода жидкости (газа) из системы

$$dQ_2 = p dV_\Phi.$$

Разность

$$dQ = dQ_2 - dQ_1 = -dp dV_\Phi \quad (191)$$

соответствует работе, которую совершает жидкость dV_Φ , преодолевающая внутреннее сопротивление системы.

Величина dQ представляет собой количественную меру превращения фильтрационной формы движения в термическую.

6. Механические явления

При движении жидкости (газа) по трубе (фиг. 28) работа входа жидкости в систему (жидкость несжимаема)

$$dQ_1 = (p + dp) dV,$$

работа выхода жидкости из системы

$$dQ_2 = p dV.$$

Разность

$$dQ = dQ_2 - dQ_1 = -dp dV \quad (192)$$

соответствует той работе, которую совершает жидкость, преодолевая внутреннее сопротивление системы.

Опыт показывает, что работа dQ трения сопровождается выделением соответствующего количества тепла, т. е. в процессе течения жидкости *механическая форма движения превращается в термическую*, причем количественной мерой превращения является величина dQ .

7. Термические явления

В систему, изображенную на фиг. 29, справа входит термический заряд dS . Термическая работа dQ_1 входа заряда

$$dQ_1 = (T + dT) dS.$$

Выход термического заряда в количестве dS из системы слева сопровождается совершением термической работы

$$dQ_2 = T dS.$$

Разность

$$dQ = dQ_2 - dQ_1 = -dT dS \quad (193)$$

соответствует той работе, которую совершает заряд (энтропия) преодолевая термическое сопротивление системы на участке dx .

Опыт показывает, что работа термического заряда на участке dx системы сопровождается *дополнительным появлением термической формы движения*, определяемой величиной dQ . Но процесс переноса термического заряда сам по себе имеет термическую природу. Поэтому он не сопровождается превращением одной формы движения в другую: термическая форма движения материи продолжает оставаться термической, но количественная мера термического движения возрастает на величину dQ .

Особенности и преимущества, вытекающие из приведенного опытного факта, касающегося процесса переноса термического заряда, рассматриваются в следующем параграфе.

8. Работа и теплота диссипации

Выполненный анализ показывает, что перенос электрического, химического, термического и других зарядов сопровождается совершением работы dQ , которая обусловлена преодолением внутреннего сопротивления системы. Опыт с несомненностью свидетельствует о том, что, независимо от рода изучаемого явления, этот эффект *всегда* приводит к образованию эквивалентного количества теплоты, т. е. *любая другая форма движения материи неизменно превращается в термическую*. Количественной мерой преобразованной формы движения является работа dQ .

Работа dQ , характеризующая внутреннее сопротивление системы (т. е. в известном смысле как бы характеризующая эффект внутреннего трения системы), называется *работой диссипации* (латинское *dissipare* — рассеивать), а соответствующая ей теплота — *теплотой диссипации*. Это название объясняется тем, что преобразование форм движения материи, связанное с эффектом внутреннего трения, всегда происходит

в одном направлении (все другие формы движения превращаются в термическую форму движения) и никогда — в обратном. Из-за этого обесцениваются другие формы движения, происходит как бы их «рассеяние» в окружающей среде через посредство термической формы движения.

9. Общая форма выражения теплоты диссипации

Из предыдущего следует, что при переносе обобщенного заряда dE через систему работа, а следовательно, и теплота диссипации

$$dQ_d = -dPdE, \quad (194)$$

где dP — разность (перепад) значений обобщенной силы на участке dx системы (эта разность отрицательна).

Величина dQ_d представляет собой количественную меру превращения всех различных форм движения материи в термическую форму движения. Соотношение (194) имеет место во всех случаях, когда перенос обобщенного заряда сопровождается эффектом внутреннего трения.

10. Изменение внутренней энергии системы

В связи с изложенным может возникнуть вопрос об определении приращение внутренней энергии системы, обусловленного появлением в системе термической формы движения, которая оценивается величиной теплоты диссипации dQ_d . На первый взгляд кажется, что выделение теплоты dQ_d должно, согласно основному закону (сохранения энергии), сопровождаться повышением внутренней энергии системы на величину

$$dU = dQ_d. \quad (195)$$

Однако в действительности дело обстоит значительно сложнее. Все зависит от природы обобщенного заряда. Если обобщенный заряд непосредственно выражается через массу вещества, то его прохождение через систему делает соотношение (195) неверным, так как возникающая термическая форма движения частично связана с веществом (материей) обобщенного заряда, и частично — с веществом (материей) системы. В результате переноса заряда значительная доля теплоты диссипации оказывается вынесенной за пределы контрольной поверхности системы веществом самого заряда. Оставшаяся доля тепла идет на изменение внутренней энергии системы, но эта доля заметно меньше полной величины dQ_d .

Если масса вещества, с которой связан заряд, скорость перемещения массы или пройденный ею путь ничтожны, то выноса теплоты диссипации за пределы системы практически не будет и равенство (195) окажется справедливым.

Например, для электрических (масса носителя электрического заряда ничтожна) и химических (ничтожен путь, проходимый «химическим» зарядом — атомами и молекулами) явлений равенство (195) соблюдается: появившаяся термическая форма движения практически вся остается в системе. Для других рассмотренных выше явлений равенство (195) нарушается в большей или меньшей степени.

В случае диффузии сравнительно небольшая доля возникшей термической формы движения оказывается связанной с проходящей массой диффундирующего вещества (масса диффундирующего вещества обычно невелика по сравнению с массой основного вещества системы; кроме того, скорость диффузии обычно мала). Поэтому для явлений диффузии равенство (195) нарушается, но не очень сильно.

Для фильтрационных явлений нарушение равенства (195) возрастает из-за сравнительно большой скорости фильтрации жидкости через скелет пористого тела. Для механических явлений нарушения получаются очень большие, так как почти вся жидкость (кроме тонкого поверхностного слоя) системы периодически обновляется.

Вообще, следует иметь в виду, что доля теплоты диссипации, которая выносится из системы обобщенным зарядом, зависит от конкретных условий процесса и изменяется в широких пределах. Во всех случаях эта доля возрастает с ростом величины потока J . В каждом отдельном случае ее можно подсчитать, но это не входит в поставленную задачу.

Что касается термических явлений, то здесь всегда изменение внутренней энергии системы

$$dU = 0.$$

Это объясняется тем, что термическая форма движения, количественной мерой которой является теплота диссипации dQ_d , имеет природу, тождественную с природой самого явления. В результате возникший дополнительный термический заряд присоединяется к основному термическому заряду и полностью выносится из системы.

Заметим, что при обсуждении вопроса об изменении внутренней энергии системы имеются в виду только изменения, обусловленные диссипативными эффектами. Изменения, которые могут иметь место из-за участия системы в других взаимодействиях с окружающей средой, во внимание не принимаются.

§ 29. ТЕРМИЧЕСКИЙ ЗАРЯД ДИССИПАЦИИ

1. Роль теплоты диссипации

Как уже отмечалось, течение обобщенного заряда с «трением» (при наличии внутреннего сопротивления в системе) сопровождается уменьшением (потерей) других форм движения и увеличением (возникновением) термической формы (происходит превращение других форм движения в термическую). При этом *возникает* (зарождается) определенное количество термического заряда (энтропии). Величина возникшего термического заряда диссипации определяется теплотой диссипации dQ_d .

2. Количество возникшего термического заряда

Количество термического заряда, который возникает в результате появления теплоты диссипации, определяется по формуле (20)

$$dS_d = \frac{dQ_d}{T} \text{ ккал/}^\circ\text{C}.$$

Согласно общей формуле (194) величина

$$dQ_d = -dPdE$$

(напомним, что величина dQ_d всегда положительна). Следовательно,

$$dS_d = -\frac{dPdE}{T} \text{ ккал/}^\circ\text{C} \quad (196)$$

(величина dS_d всегда положительна).

Количество термического заряда диссипации пропорционально разности обобщенных сил dP , количеству протекшего через систему обобщенного заряда dE и обратно пропорционально температуре T . Величина dE находится по общей формуле (184)

Для термических явлений из выражения (196) получаем

$$dS_d = -\frac{dT}{T} dS \text{ ккал/}^\circ\text{C.} \quad (197)$$

Аналогичные формулы можно написать для других явлений.

3. Скорость возникновения термического заряда

Разделим величину dS_d на объем системы dV и время $d\tau$. Получим количество термического заряда диссипации, который возникает в единице объема системы за единицу времени. Эту величину можно назвать *удельной скоростью возникновения термического заряда* (энтропии), или просто *скоростью возникновения термического заряда* (энтропии), и обозначить буквой σ . Имеем

$$\sigma = \frac{dS_d}{dV d\tau} \text{ ккал/м}^3\text{час}^\circ\text{C.}$$

Согласно уравнению (196) скорость возникновения термического заряда

$$\sigma = -\frac{1}{T} \frac{dP}{dx} \frac{dE}{Fd\tau},$$

так как

$$dV = Fdx.$$

В это выражение входят уже известные величины

$$J = \frac{dE}{Fd\tau}$$

(поток обобщенного заряда)
и

$$X = -\frac{dP}{dx}$$

(кинетическая сила).

В результате общее выражение для скорости возникновения термического заряда диссипации можно переписать следующим образом:

$$\sigma = \frac{1}{T} JX \text{ ккал/м}^3\text{час}^\circ\text{C.} \quad (198)$$

для термических явлений получаем

$$\sigma = \frac{1}{T} J_s X_s. \quad (199)$$

Аналогичные формулы можно написать для других явлений.

4. Скорость возникновения теплоты диссипации

Теплота диссипации dQ_d и термический заряд диссипации dS_d связаны между собой соотношением

$$dQ_d = T dS_d.$$

Следовательно, удельная скорость превращения различных форм движения материи в термическую (т. е. количество тепла диссипации, возникающего в единице объема системы за единицу времени) может быть найдена по общей формуле

$$T\sigma = JX \text{ ккал/м}^3\text{час}. \quad (200)$$

Для термических явлений имеем

$$T\sigma = J_s X_s. \quad (201)$$

Такие же соотношения получаются для других явлений. Формула (200) имеет важное значение для термокинетики.

§ 30. «ПОТОК» ТЕПЛОТЫ

1. Особенность термических явлений

Впервые с особенностями термических явлений пришлось столкнуться, когда сопоставлялись различные формы движения материи. Оказалось, что термическая форма движения является одной из наиболее универсальных.

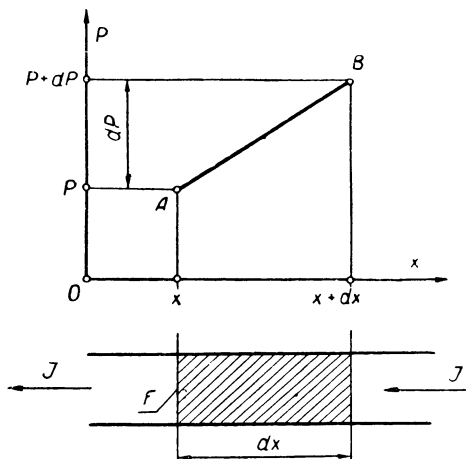
Теперь это качество (универсальность) термической формы движения проявилось в новом аспекте: оказывается, что все формы движения при известных условиях (в процессе преодоления обобщенным зарядом внутреннего сопротивления системы) превращаются в термическую форму движения. Процесс распространения термического заряда в этом отношении не является исключением. Но только возникающая в этом процессе теплота диссипации не отличается по своей природе от работы термического заряда и поэтому выделить ее в явлении практически не представляется возможным (в других явлениях, например, таких, как электрические, механические и т. д., теплота диссипации легко обнаруживается). Последнее обстоя-

ятельство имеет чрезвычайно важное теоретическое и практическое значение, поэтому на нем необходимо остановиться более подробно.

2. Полная работа термического заряда

Рассмотрим в общем случае перенос обобщенного заряда dE с «трением» через систему, изображенную на фиг. 30. Работа, совершаемая зарядом на входе в систему (в сечении с координатой $x + dx$), равна

$$dQ_1 = (P + dP) dE.$$



Фиг. 30. Схема течения обобщенного заряда.

Работа заряда на выходе из системы (в сечении x)

$$dQ_2 = PdE.$$

Разность работ на участке dx

$$dQ_d = dQ_2 - dQ_1 = -dPdE$$

представляет собой теплоту диссипации.

Работа dQ_1 является количественной мерой движения определенного рода (например, электрического, химического, механического и т. д.) на входе в систему. Работа dQ_2 соответствует количественной мере движения того же рода на выходе из системы. При движении заряда с «трением» работа dQ_1 по абсолютной величине всегда больше работы dQ_2 . Следовательно, по мере переноса заряда в направлении убывающих значений обобщенной силы количественная мера рассматриваемой формы движения материи уменьшается на величину

работы диссипации (происходит постепенное превращение данной формы движения в термическую форму). При этом возникающая термическая форма движения обнаруживается в виде соответствующих тепловых эффектов.

В случае переноса термического заряда с «трением» все количественные соотношения остаются в силе, но качественно получается нечто иное. Возникающая термическая форма движения совпадает по своей природе с основным явлением переноса термического заряда. В результате термический заряд диссипации присоединяется к основному заряду и течет вместе с ним в направлении убывающих значений температуры. Никаких внешних тепловых эффектов, связанных с появлением термического заряда диссипации, не наблюдается.

Иными словами, благодаря тому, что термические явления, как и все другие, *подчиняются общим количественным законам диссипации*, в системе возникает теплота диссипации. Но возникновение теплоты диссипации делает термические явления качественно отличными от других явлений, так как при этом не происходит превращения различных форм движения материи. Этому качественному различию можно дать соответствующую количественную оценку. Для начала определим величину термического заряда, который входит и выходит из системы.

Предположим, что в систему справа (фиг. 29) входит заряд dS . Это же количество заряда выходит из системы слева. Но в процессе течения на участке dx возникает заряд диссипации

$$dS_d = - \frac{dT}{T} dS.$$

Следовательно, суммарное количество заряда, выходящего за время $d\tau$ из системы, равно

$$dS_\Sigma = dS + dS_d.$$

Количество вышедшего термического заряда превышает количество вошедшего заряда диссипации.

Найдем теперь работу, которую совершает термический заряд при своем движении по системе. Термическая работа входа (в сечении $x + dx$), как известно,

$$dQ_1 = (T + dT) dS.$$

Термическая работа в других сечениях складывается из термической работы основного (первичного) заряда dS и термической работы дополнительного заряда диссипации dS_d . Например, термическая работа в сечении x

$$dQ_2 = TdS + TdS_d = T(dS + dS_d) = TdS_\Sigma,$$

или

$$dQ_2 = T \left(dS + \frac{dT}{T} dS \right) = (T + dT) dS. \quad (202)$$

Сопоставляем найденные формулы и видим

$$dQ_1 = dQ_2 = (T + dT) dS. \quad (203)$$

Получен чрезвычайно важный результат: *полная работа термического заряда в любом сечении системы является одной и той же* (напомним, что речь идет об одномерном температурном поле и стационарном режиме). Для всех других явлений, кроме термических, работа dQ_1 больше работы dQ_2 на величину работы диссипации. В термических явлениях благодаря совершению работы диссипации (и возникновению вследствие этого дополнительного термического заряда) полная работа сохраняется неизменной на всем протяжении трубки теплового тока.

Найденный результат приводит ко многим важным последствиям. Рассмотрим их.

3. Понятие «потока» теплоты

Прежде всего обратим внимание на следующее обстоятельство: в других процессах течения заряда с трением в направлении уменьшения обобщенной силы величина заряда остается неизменной, но уменьшается работа, которую совершает заряд. При этом недостающая работа соответствующего рода компенсируется появлением новой—термической—формы движения. В противоположность этому распространение термического заряда связано с возрастанием величины самого заряда, благодаря чему работа заряда остается неизменной.

Постоянство термической работы вдоль трубки тока позволяет условно считать, что переносится (течет) не термический заряд (который возрастает в процессе течения), а именно термическая работа (которая остается постоянной). Термическая работа в данном случае выступает как некоторый субстрат переноса.

Выше было показано, что такое представление является неверным. Фактическим субстратом переноса в термических явлениях служит термический заряд. Но благодаря справедливости равенства (203) для термических явлений идея о «переносе» тепла имеет известные (количественные) основания и поэтому не приводит к количественным ошибкам. Что касается логических последствий, которые вытекают из такого понимания тепловых явлений, то этот вопрос инженера обычно не тревожит. Ниже будет показано, что в известных случаях применение понятия «потока» тепла (например, в теории теп-

лопроводности) упрощает расчеты. Этого в глазах инженера вполне достаточно, чтобы оправдать применение любого понятия. С аналогичной тенденцией избавиться от термического заряда (энтропии) пришлось столкнуться и раньше при составлении уравнений состояния для систем, которые в числе других обладают внутренней термической степенью свободы.

Главным недостатком приема, согласно которому рассматривается «поток» теплоты, является то, что при этом скрываются физическая сущность и механизм термических явлений. Кроме того, при использовании понятия «потока» теплоты термическая работа возводится в ранг субстратов переноса, что логически неверно, так как по существу приходится говорить о «потоке работы».

В связи с тем, что понятие «потока» тепла находит широкое практическое применение, рассмотрим количественные соотношения, которые вытекают из такой постановки вопроса.

Необходимо отметить, что исторически вначале сложилось представление о теплоте именно как о субстрате переноса. В примитивной форме эта идея заложена в *теории теплорода*. Как уже отмечалось, теплород — это невесомая и неуничтожимая жидкость (флюид), которая, перетекая из тела в тело, якобы создает все тепловые эффекты. На базе теории теплорода в 1822 г. Ж. Фурье были разработаны математические основы теории теплопроводности.

После открытия закона сохранения энергии (в 1842 г.) теория теплорода была отброшена. Но представление о теплоте как о субстрате переноса сохранилось до наших дней (несмотря на то, что еще в 1865 г. Рудольфом Клаузиусом было введено в науку понятие энтропии). Как уже отмечалось, такое представление не наталкивается на противоречия; об этом свидетельствует равенство (203). Именно поэтому до наших дней сохранились неизменными основы теории теплопроводности, которые первоначально базировались на теории теплорода. Однако такое представление противоречит всему духу термодинамики.

4. Удельный «поток» тепла

Если работу термического заряда условно рассматривать как поток теплоты, то можно, аналогично предыдущему, ввести понятие удельного потока теплоты. Имеем

$$J_Q = \frac{dQ}{Fd\tau}. \quad (204)$$

Удельный поток тепла, или просто *поток тепла*, соответствует тому количеству тепла, которое проходит через единицу площади изотермической поверхности в единицу времени.

5. Аналитическая форма выражения «потока» тепла

В 1822 г. Ж. Фурье, базируясь на идеях теории теплорода, предложил следующее уравнение, которое связывает поток тепла с градиентом температурного поля (фиг. 31):

$$J_Q = -\lambda \frac{dT}{dx} \text{ ккал/м}^2 \text{ час} \quad (205)$$

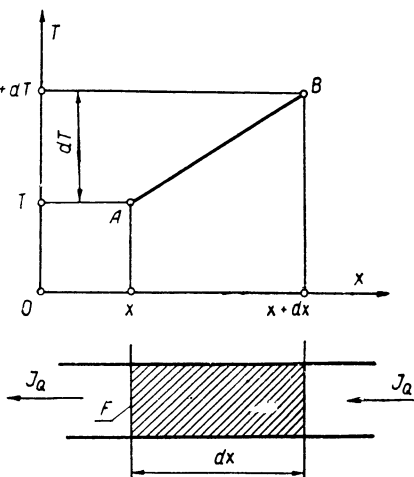
или

$$dQ = J_Q F d\tau =$$

$$= -\lambda \frac{dT}{dx} F d\tau \text{ ккал, } (206)$$

где λ — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом теплопроводности*, ккал/м час $^{\circ}$ С.

Как видим, формулы (205) и (206) очень похожи на формулы (183) и (184), выражающие обобщенный закон переноса. Однако в отличие от них в формулах (205) и (206) вместо термического заряда фигурирует термическая работа (теплота).



Фиг. 31. Схема «течения» теплоты.

6. Связь между коэффициентами теплопроводности и термопроводности

Величина λ является проводимостью по отношению к теплоте, в то время как коэффициент термопроводности χ (измеряется в ккал/м час $^{\circ}$ С ^{2}) представляет собой проводимость по отношению к термическому заряду.

Нетрудно установить связь, существующую между этими двумя различными коэффициентами. Действительно, термическую работу (теплоту) можно выразить через количество протекшего термического заряда с помощью формулы (20)

$$dQ = T dS \text{ ккал,}$$

или на основе выражения (182)

$$dQ = -T\chi \frac{dT}{dx} F d\tau \text{ ккал.}$$

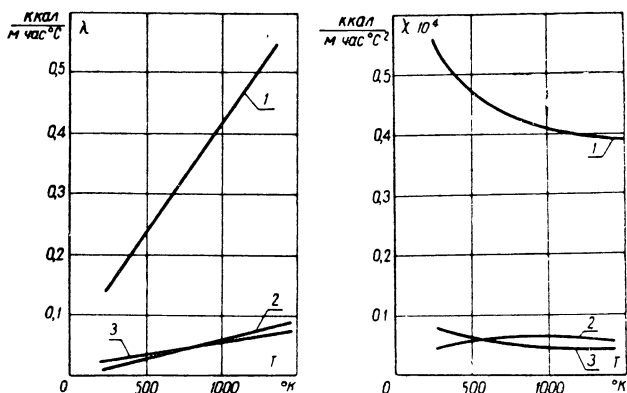
Сопоставив это соотношение с формулой (206), будем иметь

$$\lambda = \chi T \text{ ккал/м час } ^{\circ}\text{С,}$$

или

$$\chi = \frac{\lambda}{T} \text{ ккал/м час } ^{\circ}\text{С}^2. \quad (207)$$

По идее законов, выраженных формулами (182) и (206), теплопроводность λ , как и термопроводность χ , должна рассматриваться как величина постоянная. Однако в действительности они являются функциями состояния системы, т. е. в общем случае зависят от обобщенных зарядов, соответствующих всем связанным внутренним степеням свободы системы.



Фиг. 32. Зависимость коэффициентов теплопроводности и термопроводности от температуры: 1 — водород (H_2); 2 — углекислый газ (CO_2); 3 — воздух.

Интересно посмотреть, как влияет на величины λ и χ , например, термическая форма движения материи. На фиг. 32 приведены соответствующие опытные данные для различных газов. Из нее видно, что коэффициенты λ и χ не остаются постоянными, а заметно изменяются с температурой. Более сильные изменения претерпевает величина λ по сравнению с величиной χ . Однако для жидкостей и особенно твердых тел в этом отношении величины λ и χ меняются ролями.

7. Термический заряд диссипации

В рамках идеи о переносе теплоты невозможно непосредственно определить теплоту диссипации. Это и понятно, ибо при течении теплоты ее количество остается неизменным вдоль всей трубки тока. Поэтому не может возникнуть даже и мысли о том, что термическая форма движения в процессе переноса непрерывно обогащается за счет потерь, обусловленных преодолением внутреннего термического сопротивления системы.

Чтобы найти теплоту диссипации, надо вначале ввести понятие энтропии (термического заряда) и определить, насколько она изменяется от сечения к сечению в процессе переноса теплоты. Если вдоль системы (фиг. 31) проходит коли-

чество теплоты dQ , то для сечения $x+dx$ (на входе в систему) это соответствует величине энтропии (термического заряда)

$$dS_1 = \frac{dQ}{T + dT},$$

а для сечения x (на выходе из системы) — величине энтропии (термического заряда)

$$dS_2 = \frac{dQ}{T}.$$

Разность

$$dS_d = dS_1 - dS_2 = \frac{dQ}{T + dT} - \frac{dQ}{T} = - \frac{dQ dT}{T(T + dT)}$$

соответствует приращению величины энтропии (термического заряда) в условиях, когда теплота dQ проходит путь dx (величина dS_d положительна, так как приращение температуры dT в направлении потока тепла отрицательно).

Как видим, при такой постановке вопроса нет надобности даже говорить о течении энтропии (термического заряда). Достаточно предположить, что «течет» теплота, а энтропия является лишь расчетной величиной, позволяющей оценить эффект диссипации применительно к отдельным сечениям системы.

Последнее равенство можно переписать в виде (в знаменателе величина dT бесконечно мала по сравнению с T):

$$dS_d = - \frac{dT dQ}{T^2} \text{ ккал/}^\circ\text{C}. \quad (208)$$

Вспомним, что $dQ = TdS$; тогда из этого выражения получается формула, в точности совпадающая с формулой (197):

$$dS_d = - \frac{dT}{T} dS \text{ ккал/}^\circ\text{C}.$$

Величина dS_d в формуле (208) представляет собой приращение энтропии (термический заряд диссипации), выраженное через количество прошедшей теплоты dQ и характеристики температурного поля (T и dT).

Сопоставление выведенных формул показывает, что если в качестве субстрата переноса выбрать термическую работу, то частная формула (208) уже не совпадает с формулой (196), выражающей общий закон диссипации.

8. Теплота диссипации

Теперь, зная приращение энтропии (термического заряда), можно определить теплоту диссипации по уравнению

$$dQ_d = TdS_d \text{ ккал}.$$

Подставив сюда величину dS_d из формулы (208), получим

$$dQ_d = - \frac{dT dQ}{T} \text{ ккал.} \quad (209)$$

Эта формула также не совпадает с общим выражением (194) для закона выделения теплоты диссипации. Кроме того, физический смысл величины dQ_d остается неясным, так как известно, что теплота dQ в процессе течения сохраняется неизменной. Следовательно, для величины dQ_d в общей теплоте dQ как бы не остается места. Появление теплоты dQ_d в этих условиях приобретает мистическую окраску и затрудняет для изучающих понимание того, что происходит.

9. Скорость возникновения термического заряда

Отнесем приращение энтропии dS_d к объему системы

$$dV = F dx$$

и времени $d\tau$. Получим удельную скорость возникновения энтропии (в единице объема за единицу времени):

$$\sigma = - \frac{1}{T} \frac{dQ}{F d\tau} \left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right),$$

или

$$\sigma = \frac{1}{T} J_Q X_Q \text{ ккал/м}^3 \text{ час } ^\circ\text{C}, \quad (210)$$

где J_Q — поток тепла,

$$J_Q = \frac{dQ}{F d\tau} \text{ ккал/м}^2 \text{ час};$$

X_Q — кинетическая сила для потока тепла,

$$X_Q = - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \text{ 1/м.} \quad (211)$$

Формуле (210) придается такой же вид, как и общей формуле (198). Но при этом совершенно теряется простой и ясный физический смысл, который имела кинетическая сила при переносе термического заряда. Для потока заряда кинетическая сила — это градиент температуры. Для потока тепла кинетической силе уже не может быть дано такой наглядной интерпретации.

10. Скорость возникновения теплоты диссипации

Количество теплоты диссипации

$$dQ_d = T dS_d.$$

Разделим левую и правую части этого выражения на dV и $d\tau$. Учитывая формулу (210), получим

$$T\tau = J_Q X_Q \text{ ккал/м}^3 \text{ час}, \quad (212)$$

где

$$J_Q = \frac{dQ}{Fd\tau} \text{ ккал/м}^2 \text{ час};$$

$$X_Q = -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx}.$$

Удельная скорость возникновения теплоты диссипации пропорциональна потоку тепла J_Q и кинетической силе X_Q .

Формулы, выведенные в предположении, что в термических явлениях субстратом переноса является теплота, могут быть использованы наравне с формулами, которые основаны на идее переноса термического заряда.

В заключение отметим, что законы переноса, которые были рассмотрены в настоящей главе, относятся лишь к системам, обладающим одной внешней степенью свободы. При наличии нескольких внешних и нескольких связанных внутренних степеней свободы картина существенно усложняется. Этим вопросам будут посвящены последующие главы термokinетики.

ГЛАВА X

ОБРАТИМЫЙ И НЕОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕССЫ

§ 31. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕРА НЕОБРАТИМОСТИ

1. Роль термического заряда диссипации

При равновесном состоянии системы обобщенный заряд находится в покое и поэтому никаких взаимных преобразований различных форм движения материи в системе не наблюдается.

В отличие от этого перенос обобщенного заряда в системе, как было установлено в предыдущей главе, сопровождается появлением теплоты диссипации (и соответственно термического заряда диссипации), т. е. превращением других форм движения материи в термическую. Теплота диссипации выделяется вследствие того, что обобщенный заряд при своем движении преодолевает *внутреннее сопротивление системы* (как бы совершает работу трения). Эта работа внутреннего трения и есть теплота диссипации. Ей соответствует определенный термический заряд диссипации.

Опыт показывает, что диссипативный процесс взаимного преобразования различных форм движения материи во всех случаях (для явлений любого рода) происходит только в одном и том же направлении: любая данная форма движения превращается в термическую форму, но обратные процессы никогда не наблюдаются. Это дает основание говорить, что *процесс переноса обобщенного заряда с трением является процессом необратимым*: он всегда сопровождается преобразованием других форм движения материи в термическую форму (возникновением термического заряда диссипации) и никогда — преобразованием термической формы движения в другие формы (уничтожением термического заряда).

Отсюда ясно, что *возникновение термического заряда диссипации является главным признаком необратимости любого*

процесса. Нетрудно найти и количественную меру необратимости.

Действительно, при течении заряда с трением любая данная форма движения в какой-то определенной мере необратимо превращается в термическую форму движения. О количественной стороне превращения (т. е. о степени необратимости процесса течения) можно судить по величине возникающего термического заряда диссипации. Следовательно, величина термического заряда диссипации есть *количественная мера необратимости* любого данного процесса переноса обобщенного заряда.

Если при течении через систему некоторого заряда количество возникающего термического заряда диссипации велико, то велика и степень необратимости рассматриваемого процесса течения, если количество термического заряда диссипации мало, то мала и степень необратимости процесса. В пределе, если количество термического заряда диссипации обращается в нуль, процесс течения становится *обратимым*.

На практике судить о степени необратимости процесса по количеству возникающего термического заряда диссипации не всегда удобно (не всегда легко удастся определить величину термического заряда диссипации). Поэтому ниже даются более простые и удобные количественные характеристики обратимых и необратимых процессов и, кроме того, выполняется необходимый анализ свойств этих процессов.

2. Критерий необратимости

Для строгого количественного определения степени необратимости данного процесса переноса обобщенного заряда воспользуемся фиг. 30. При протекании через систему заряда в количестве dE на участке dx совершается следующая работа, равная работе диссипации (т. е. количеству теплоты диссипации):

$$dQ_d = -dP dE.$$

В сечении $x + dx$ работа заряда dE составляет величину

$$dQ_1 = P_1 dE,$$

где

$$P_1 = P + \Delta P.$$

Очевидно, относительная роль эффекта диссипации, определяющая степень необратимости процесса, может быть найдена с помощью отношения

$$\frac{dQ_d}{dQ_1} = - \frac{dP dE}{P_1 dE} = - \frac{dP}{P_1},$$

которое показывает, какую долю от общей работы входа соответствующего рода составляет работа диссипации (т. е. потери на трение). Поэтому его можно назвать *критерием необратимости процесса*. Для системы конечных размеров (длиной Δx) критерий необратимости имеет вид

$$\frac{\Delta P}{P_1}.$$

Критерий необратимости представляет собой отношение разности значений обобщенной силы (под действием этой разности происходит перенос обобщенного заряда) к значению самой обобщенной силы на входе в систему.

Если разность ΔP относительно велика, то степень необратимости процесса является большой и процесс называется *необратимым*. С уменьшением разности ΔP степень необратимости уменьшается. В пределе, когда разность ΔP стремится к нулю, процесс становится *обратимым*.

Заметим, что для обозначения необратимых и обратимых процессов употребляются еще многие другие термины. Например, необратимые процессы называют часто нестатическими, а обратимые — квазистатическими (латинское *quasi* — якобы, мнимый). В соответствии с этим критерий $\frac{\Delta P}{P_1}$ может быть назван критерием нестатичности процесса.

Кроме того, для необратимых и обратимых процессов употребляют также термины «неравновесные» и «квазиравновесные» (соответственно критерий $\frac{\Delta P}{P_1}$ является критерием неравновесности процесса) и т. д.

Однако термины «обратимый» и «необратимый» точнее отражают суть процессов переноса, чем термины «нестатический» и «квазистатический», «неравновесный» и «квазиравновесный» и т. п., поэтому в дальнейшем предпочтение будет оказываться первым. Обилие существующих терминов лишь затемняет смысл и затрудняет понимание физической сущности обратимых и необратимых процессов.

3. Условие необратимости

С помощью критерия необратимости условия протекания необратимого процесса переноса можно записать следующим образом:

$$\frac{\Delta P}{P_1} \approx 1. \quad (213)$$

Критерий необратимости является величиной одного порядка с единицей; разность значений обобщенной силы соиз-

мерима с самим значением обобщенной силы. При этом работа диссипации оказывается соизмеримой с основной работой входа заряда (выделяется относительно большое количество термического заряда диссипации) и процесс является существенно необратимым.

4. Условие обратимости

Обратимому процессу, как уже упоминалось, должно отвечать условие:

$$\frac{\Delta P}{P_1} \ll 1. \quad (214)$$

Критерий необратимости много меньше единицы (стремится к нулю). Разность значений обобщенной силы много меньше значения самой силы. Работа диссипации ничтожно мала в сравнении с основной работой заряда (величина термического заряда диссипации стремится к нулю). В этих условиях процесс оказывается обратимым.

Рассмотрим теперь некоторые характерные черты обратимых и необратимых процессов.

§ 32. НЕОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС

1. Сущность необратимости

Из предыдущего ясно, что главным признаком необратимости любого процесса является возникновение термического заряда диссипации. При движении с трением любого обобщенного заряда термический заряд всегда возникает и никогда не уничтожается, т. е. процесс всегда идет в направлении возникновения термического заряда и никогда — в обратном направлении. В этом состоит физическое существо понятия необратимости.

Количественной характеристикой степени необратимости процесса является критерий необратимости $\frac{\Delta P}{P_1}$, условием необратимости протекания процесса — условие (213).

Необходимо подчеркнуть, что по поводу существа понятия необратимости известно очень много различных высказываний и мнений. Многие из них имеют столетнюю давность и неверно трактуют это понятие. Обилие терминов, которыми определяется понятие необратимости, также способствует возникновению известной путаницы в данном вопросе. Все это затрудняет понимание студентами физического содержания эффекта необратимости, хотя суть его, как было показано выше, исключительно проста и интерпретируется очень наглядно.

Например, часто все реальные (встречающиеся в природе) процессы называются необратимыми. Это положение не отвечает действительности.

Иногда необратимость связывают со скоростью протекания процесса. Необратимыми считаются процессы, протекающие с конечной скоростью,

а обратимыми — процессы, протекающие бесконечно медленно. Это положение также не выдерживает никакой критики.

Часто обратимость и необратимость отождествляются с возможностью (или невозможностью) провести процесс в прямом и обратном направлениях (не в смысле прямого и обратного направления процесса диссипации: его направление всегда неизменно, но в смысле прямого и обратного направления переноса обобщенного заряда). Однако и такое определение является неудачным, ибо оно не отражает главного в эффекте необратимости. В этом определении следствие выступает на первый план, а причина остается нераскрытой.

В известных случаях под необратимостью понимается то обстоятельство, что заряд всегда перетекает с верхнего уровня на нижний (т. е. в направлении от большего значения обобщенной силы к меньшему ее значению) и никогда — с нижнего уровня на верхний. Но отмеченная тенденция процессов ничего общего не имеет с эффектом необратимости.

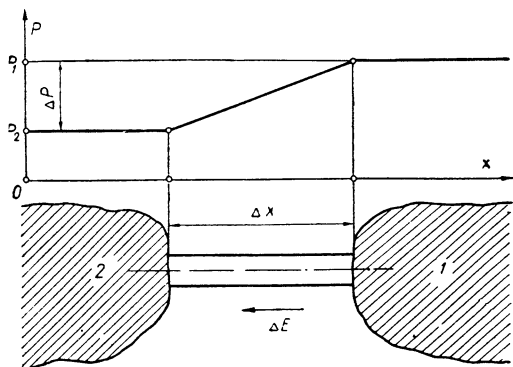
Проблема необратимости иногда обсуждается также при рассмотрении цикла Карно и связывается с невозможностью «нацело превратить теплоту в работу». Однако основное содержание круга вопросов, которые затрагиваются циклом Карно, находится далеко в стороне от обсуждаемой проблемы (см. раздел третий книги).

Особенно много неясностей в вопрос о необратимости вносится через посредство известного представления о теплоте как о субстрате переноса. Выше уже отмечалось (§ 30), что принятие идеи о переносе термической работы (тепла) делает трудно понятным происхождение теплоты диссипации.

Все эти и многие другие вопросы, связанные с необратимостью, разъясняются ниже.

2. Количественный анализ процесса

Рассмотрим более подробно некоторые свойства необратимого процесса. Для этого предположим, что две системы 1 и 2 (фиг. 3) представляют собой неограниченные резервуары для



Фиг. 33. Схема необратимого течения заряда по мостику, соединяющему два резервуара.

заряда E . Они соединены между собой «мостиком» — проводником (система 3), через который заряд может перетекать из резервуара 1 в резервуар 2. Длина мостика Δx , площадь поперечного сечения F (одинакова по всей длине мостика);

мостик обладает определенным сопротивлением по отношению к рассматриваемому заряду.

Обобщенная сила в системе 1 имеет значение P_1 , в системе 2— P_2 , причем $P_1 > P_2$; обе системы находятся в равновесном состоянии (обобщенные силы распределены в этих системах равномерно). Резервуары достаточно велики, поэтому перетекание некоторого количества заряда по мостику практически не отражается на значениях обобщенных сил P_1 и P_2 . В результате режим течения заряда оказывается стационарным.

В рассматриваемой совокупности систем происходит обмен зарядом между резервуарами 1 и 2 (заряд перетекает из системы 1 в систему 2). Разность значений обобщенной силы

$$\Delta P = P_1 - P_2$$

конечна. Поэтому процесс течения является существенно необратимым, так как для него соблюдается условие необратимости (213):

$$\frac{\Delta P}{P_1} \approx 1.$$

Отметим, что процесс в целом является необратимым из-за необратимости течения заряда по мостику. В количественном отношении степень необратимости обмена оценивается величиной критерия необратимости $\frac{\Delta P}{P_1}$. Однако с целью выяснения некоторых свойств необратимых процессов и установления факторов, которые влияют на степень необратимости, рассмотрим количественную сторону эффекта необратимости обмена несколько по-иному.

Предположим, что из резервуара 1 в резервуар 2 перетекает заряд в количестве ΔE . При этом система 1 совершает работу

$$Q_1 = P_1 \Delta E.$$

Внутренняя энергия этой системы уменьшается на величину

$$\Delta U_1 = Q_1.$$

Проходя по мостику, заряд совершает работу диссипации, которая соответствует потерям на пути Δx в связи с преодолением зарядом внутреннего трения системы. Работа трения (работа диссипации)

$$Q_d = \Delta P \Delta E.$$

Работа P_2 , которую совершает заряд, входя в систему 2,

$$Q_2 = P_2 \Delta E.$$

Эту работу назовем полезной, так как на величину Q_2 возрастает внутренняя энергия системы 2, т. е.

$$\Delta U_2 = Q_2.$$

Здесь важно заметить, что уменьшение внутренней энергии системы 1 на величину ΔU_1 происходит за счет формы движения, сопряженной с зарядом E . Увеличение внутренней энергии системы 2 на величину ΔU_2 происходит за счет той же формы движения. Разница $\Delta U_1 - \Delta U_2 = Q_d$ соответствует потерям на трение (теплота диссипации).

По абсолютной величине уменьшение внутренней энергии системы 1

$$\Delta U_1 = Q_1 = Q_2 + Q_d = (P_2 + \Delta P) \Delta E,$$

а возрастание внутренней энергии системы 2

$$\Delta U_2 = Q_2 = P_2 \Delta E.$$

Если разделить величины

$$\Delta U_1 = Q_1, \quad \Delta U_2 = Q_2 \quad \text{и} \quad Q_d$$

на количество протекшего заряда ΔE , то получатся следующие удельные величины, относящиеся к единице заряда

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta U_1}{\Delta E} &= \frac{Q_1}{\Delta E} = P_2 + \Delta P; \\ \frac{\Delta U_2}{\Delta E} &= \frac{Q_2}{\Delta E} = P_2 \\ \text{и} \quad \frac{Q_d}{\Delta E} &= \Delta P. \end{aligned} \right\} \quad (215)$$

Эти формулы в несколько ином виде, чем критерий необратимости, раскрывают относительную роль эффекта внутреннего трения (диссипации) и по-новому освещают эффект необратимости. Действительно, предположим для конкретности, что обобщенная сила P_2 остается неизменной, а обобщенная сила P_1 уменьшается. Вместе с нею будет уменьшаться и разность ΔP .

В этих условиях полезный эффект обмена (перенос единицы заряда и повышение внутренней энергии системы 2 на величину ΔU_2) сохраняется постоянным (отношение

$$\frac{\Delta U_2}{\Delta E} = \frac{Q_2}{\Delta E} = P_2 = \text{const}). \quad \text{Но удельная работа}$$

$$\frac{Q_1}{\Delta E} = P_2 + \Delta P,$$

затраченная на перенос единицы заряда (и связанное с нею изменение внутренней энергии $\frac{\Delta U_1}{\Delta E}$ системы 1), постепенно уменьшается, стремясь (при $\Delta P \rightarrow 0$) к „полезной“ удельной работе $\frac{Q_2}{\Delta E}$. При этом удельная работа диссипации, расходуемая на преодоление единицей заряда внутреннего трения системы и характеризующая количественную сторону эффекта необратимости, стремится к нулю, так как

$$\frac{Q_d}{\Delta E} = \Delta P \rightarrow 0.$$

Отсюда видно (и это является чрезвычайно важным выводом), что с уменьшением разности значений обобщенной силы ΔP все полезные эффекты обмена сохраняются в полной мере, но эффекты диссипации (необратимости) уменьшаются пропорционально ΔP . Иными словами, с уменьшением ΔP обмен обобщенным зарядом (перенос обобщенного заряда) происходит с меньшими потерями на трение, и в пределе, когда $\Delta P \rightarrow 0$, потери обращаются в нуль, т. е. эффект необратимости (эффект одностороннего преобразования различных форм движения материи в термическую форму) пропадает. Но процесс течения заряда при этом несколько не утрачивает своего значения.

При оценке изменений внутренней энергии систем 1 и 2 (при определении величин ΔU_1 и ΔU_2 предполагалось, что тепло диссипации не попадает ни в один из резервуаров заряда. В связи с этим следует заметить, что для рассматриваемого круга вопросов возможность попадания части или даже всего тепла диссипации в один из резервуаров заряда (как, например, это имеет место в случае переноса термического заряда, когда все тепло диссипации поступает в резервуар 2) принципиального значения не имеет и на количественной стороне анализа отразиться не может.

3. Коэффициент полезного действия процесса

Приведенные выше соображения можно количественно выразить с помощью особого *коэффициента обратимости*, который по существу представляет собой *коэффициент полезного действия* (сокращенно *к.п.д.*) процесса обмена. Коэффициент полезного действия η получится, если «полезную» работу Q_2 , связанную с переносом заряда ΔE , отнести ко всей затраченной работе Q_1 . Имеем

$$\eta = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{P_2 \Delta E}{P_1 \Delta E} = \frac{P_2}{P_1},$$

или

$$\gamma_i = \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_1 - \Delta P}{P_1} = 1 - \frac{\Delta P}{P_1}. \quad (216)$$

Коэффициент полезного действия γ_i , в отличие от критерия необратимости $\frac{\Delta P}{\Delta P_1}$, численно определяет степень обратимости любого данного процесса переноса обобщенного заряда. Из формулы (216) непосредственно видна связь, существующая между критерием необратимости и коэффициентом полезного действия γ_i . Если величину γ_i умножить на 100, то получится степень обратимости, выраженная в процентах.

4. Влияние обобщенной силы

Выполненный анализ процесса переноса обобщенного заряда, а также введенные величины — критерий необратимости и коэффициент полезного действия процесса — позволяют дать точную количественную оценку влиянию всех различных факторов, от которых зависит эффект необратимости.

Из структуры критерия необратимости и коэффициента полезного действия (216) непосредственно следует, что эффект необратимости (или обратимости) зависит только от обобщенной силы и притом от двух ее значений — P_1 и P_2 — или, что то же самое, от значений величин ΔP и P_1 . Никакие другие характеристики процесса на степень его необратимости не влияют.

С увеличением значения обобщенной силы P_1 и уменьшением разности ΔP степень необратимости падает. Эффект диссипации уменьшается до нуля, если P_1 стремится к бесконечности ($P_1 \rightarrow \infty$) или ΔP — к нулю ($\Delta P \rightarrow 0$). Первый путь достижения обратимости практически недоступен (невозможно иметь бесконечно большую обобщенную силу), второй — вполне реализуем, так как при достаточном уменьшении величины ΔP возникают новые качественные возможности, о которых будет сказано ниже.

5. Влияние градиента обобщенной силы

Выше было показано, что эффект диссипации зависит только от величин ΔP и P_1 и не зависит ни от каких других характеристик процесса переноса обобщенного заряда. Но сам процесс переноса зависит от ΔP . Следовательно, должно существовать известное взаимное влияние эффекта диссипации и процесса переноса. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Прежде всего заметим, что на степень необратимости процесса количество протекшего через систему обобщенного

заряда ΔE не влияет. Это объясняется тем, что не только эффект диссипации, но и полезная работа Q_2 в одинаковой мере пропорциональны величине ΔE .

Сделаем теперь некоторые выводы о взаимном влиянии других характеристик процесса и эффекта диссипации. Для этого обратимся к общему уравнению переноса (184), записанному в конечных разностях. Имеем

$$\Delta E = L \frac{\Delta P}{\Delta x} F \Delta \tau. \quad (217)$$

Из этого уравнения следует, что уменьшение эффекта необратимости (за счет уменьшения разности ΔP) одновременно приводит к снижению количества перенесенного заряда (за счет уменьшения градиента обобщенной силы $\frac{\Delta P}{\Delta x}$).

Чтобы скорость переноса осталась неизменной, надо вместе с ΔP уменьшать также и Δx . Тогда градиент обобщенной силы будет оставаться постоянным и уменьшение степени необратимости не скажется на скорости переноса. Однако возможности уменьшения размеров мостика (его длины Δx) ограничиваются конструктивными соображениями. Кроме того, величина Δx не должна быть соизмерима с размерами молекул и расстояниями между ними. В противном случае макрофизическое рассмотрение становится вообще неправомерным.

Как видим, степень необратимости и градиент обобщенной силы, определяющий скорость потока, непосредственно между собою связаны. Благодаря одновременному уменьшению ΔP и Δx удастся очень существенно снизить степень необратимости процесса, не затрагивая при этом скорости переноса обобщенного заряда (величины потока).

6. Влияние проводимости, времени и площади

Удельная проводимость L , площадь сечения системы F и время $\Delta \tau$ никакого влияния на степень необратимости процесса не оказывают. Вместе с тем изменение этих факторов заметно сказывается на величине потока заряда. Чтобы оценить их роль, предположим, что во всех случаях переносится одно и то же количество обобщенного заряда, равное, например, единице. Тогда, сохраняя эффект переноса (величину ΔE) неизменным и снижая степень необратимости за счет уменьшения ΔP , можно увидеть, какие характеристики процесса при этом должны изменяться и в какую сторону.

Если ΔP уменьшается, то из формулы (217) следует, что для сохранения постоянного значения ΔE надо соответственно увеличивать L , F и $\Delta \tau$ (предполагается, что в данном слу-

чае длина мостика Δx остается неизменной). Посмотрим теперь, какие возможности существуют в этом отношении.

Удельная проводимость L зависит от физических свойств материала системы и не может увеличиваться по произволу на сколь угодно большую величину (исключение составляют электрические явления, когда при очень низких температурах, порядка $2-8^\circ \text{K}$, проводимость некоторых металлов резко возрастает по существующим предположениям в десятки миллиардов раз — так называемое явление *сверхпроводимости*). Возможности увеличения F ограничены конструктивными соображениями (размерами системы). Остается время $\Delta\tau$, которое может возрасти неограниченно. Следовательно, при неограниченном уменьшении ΔP (при уменьшении эффекта диссипации) должно неограниченно возрастать время $\Delta\tau$ протекания через систему единицы заряда ($\Delta\tau \rightarrow \infty$).

Приведенные соображения показывают, в каком соотношении между собой находятся степень необратимости и величины L , F и $\Delta\tau$.

7. Влияние сопротивления системы

Отмеченная связь между ΔP и $\Delta\tau$ породила представление о том, что обратимые процессы бесконечно медленные. Это представление в общем случае является неверным, но оно иногда приводится в качестве определения обратимых процессов (обратимыми называются бесконечно медленные процессы). Поэтому на нем следует остановиться подробнее.

Чтобы разобраться в этом вопросе, надо посмотреть, как влияет сопротивление системы на процесс переноса обобщенного заряда.

Если записать формулу (217) через сопротивление R системы, то получится (§ 27)

$$\Delta E = \frac{1}{R} \Delta P \Delta \tau, \quad (218)$$

где

$$R = \frac{1}{L} \frac{\Delta x}{F}.$$

Из этой формулы видно, что бесконечно медленный процесс ($\Delta\tau \rightarrow \infty$; переносится единица количества заряда) можно получить не только за счет малых ΔP , но и за счет бесконечно большого сопротивления мостика (большая длина Δx и малые проводимость L и площадь F). В результате заряд перетекает бесконечно медленно при конечной разности ΔP . Следовательно, рассматриваемый процесс является, хотя и бесконечно медленным, но существенно необратимым.

Как видим, возникшая ошибка в представлениях проистекает от того, что для определения эффекта обратимости были

взяты одни частные стороны процесса и упущены другие. Кроме того, при таком определении упущено главное — возникновение термического заряда диссипации, характеризующего внутренние потери на трение. Если термический заряд диссипации выделяется, то процесс — необратимый, если термический заряд диссипации не выделяется, то процесс — идеальный (без внутреннего трения), т. е. обратимый.

§ 33. ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС

1. Сущность обратимости

Проведенный анализ позволяет очень четко сформулировать суть обратимых процессов. В противоположность необратимым процессам, в обратимых величина возникающего термического заряда диссипации равна нулю. Обратимые процессы в этом отношении являются *идеальными*: поток обобщенного заряда не встречает внутри системы никакого сопротивления. В результате на перемещение заряда (на преодоление внутреннего трения) не затрачивается никакой работы (диссипации).

Из формул (216) — (218) следует, что для достижения обратимости необходимо уменьшить разность значений обобщенной силы ΔP до нуля. Не исключен также путь уменьшения сопротивления системы (как, например, в явлениях электрической сверхпроводимости). Однако принципиальное значение имеет именно неограниченное уменьшение разности ΔP .

Строго говоря, согласно формуле (216), процесс станет в полном смысле слова обратимым, если разность $\Delta P=0$. Но из формул (217) и (218) следует, что при $\Delta P=0$ поток обобщенного заряда также обращается в нуль, т. е. всякий перенос заряда прекращается. На этом основании можно было бы сделать вывод о том, что обратимые процессы являются процессами идеальными и их в природе вообще не должно существовать. Ведь совместить процесс переноса, для которого разность ΔP должна быть не равна нулю, с эффектом обратимости, для которого $\Delta P=0$, практически невозможно.

Однако в действительности дело обстоит не так. В природе существует большой класс обратимых процессов, в которых отсутствуют эффекты диссипации, связанные с внутренним трением системы. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

2. Влияние разности значений обобщенной силы

Реальная возможность осуществления обратимых процессов обусловлена тем, что при уменьшении разности значений обобщенной силы ΔP происходит переход количества в новое качество. Есть основания полагать, что еще задолго до того, как разность ΔP обращается в нуль, процесс перестает

быть необратимым (эффекты внутреннего трения пропадают), но перенос обобщенного заряда еще существует.

Таким образом, процесс переноса становится идеальным (обратимым) при определенной достаточно малой, но конечной разности значений обобщенной силы. При этом величина возникающего термического заряда диссипации равна нулю, однако процесс обмена еще не утрачивает своего значения.

Чтобы найти объяснение отмеченному свойству процессов, происходящих под действием очень малой разности значений обобщенной силы, надо выйти за рамки макрофизического рассмотрения явлений и обратиться к микрофизике. (Это объясняется тем, что соответствующие малые разности ΔP обычно возникают на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул и расстояниями между ними). В частности, необходимые идеи можно почерпнуть в статистической физике и термодинамике необратимых процессов с ее принципом микроскопической обратимости и теорией затухания флуктуаций.

Приведем некоторые примеры. Предположим, что система находится в равновесном состоянии. Тогда в ней все обобщенные заряды будут пребывать в покое. Любые процессы, которые могут происходить в такой системе, обязательно должны быть обратимыми, т. е. не должны сопровождаться эффектами внутреннего трения. В противном случае состояние такой системы должно было бы изменяться со временем, чего не наблюдается.

Возникает вопрос, какие же процессы вообще возможны в равновесной системе. Оказывается, что очень многие. Например, в равновесной системе могут происходить процессы, именуемые броуновым движением частиц (движение видимых — макроскопических — частиц под действием ударов отдельных молекул жидкости или газа). Возможны также процессы возникновения и затухания (релаксации) флуктуаций обобщенных сил и т. д. (латинские *relaxatio* — уменьшение напряжения, ослабление и *fluctuatio* — колебание).

Все эти и многие другие самопроизвольно происходящие процессы позволяют пролить некоторый свет на эффекты микроскопической обратимости. Так, например, расчеты, выполненные по формулам статистической физики¹, показывают, что при нормальных физических условиях в 1 см^3 одноатомного газа возникают естественные (обратимые, т. е. не сопровождаемые эффектами диссипации) флуктуации температуры, средняя величина которых (определенная как корень квадратный из средней квадратичной флуктуации температуры) достигает миллиардных долей градуса ($43 \cdot 10^{-9} \text{ }^\circ\text{K}$). В 1 мм^3 газа средняя флуктуация температуры соответствует уже миллионным долям градуса ($1,36 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}$). Таким образом, логично предположить, что если процесс обмена термическим зарядом будет протекать под действием разностей температуры, имеющих указанный выше порядок, то явлений диссипации наблюдаться уже не должно. Но величина потока термического заряда будет при этом вполне ощутимой. Однако механизм такого обмена пока не ясен.

Полученный результат имеет общее значение: очевидно, при достаточно малой разности обобщенных сил ΔP должны уничтожаться эффекты сопротивления любого рода (вступает в действие механизм микроскопической обратимости, одинаково справедливый для процессов переноса любого заряда).

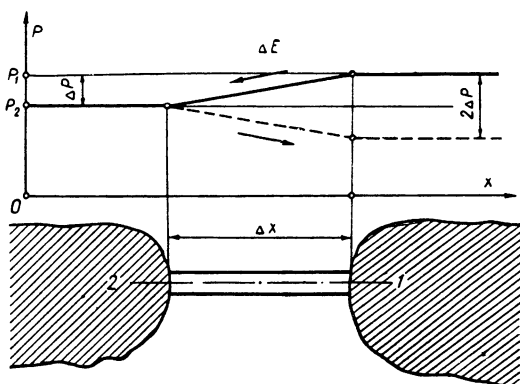
Приведенные примеры иллюстрируют высказанную ранее мысль о роли разности ΔP в эффекте необратимости и о существовании в природе большого числа обратимых процессов. Кроме того, изложенное показывает, что превращение необратимого процесса (с трением) в обратимый (без трения) происходит как раз на той границе, где соприкасаются меж-

¹ В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, ГИТТЛ, М., 1954.

ду собой макрофизический и микрофизический методы исследования. Эта пограничная область знаний пока еще очень слабо изучена, но соответствующие работы интенсивно проводятся, поэтому в скором времени здесь можно ожидать много новых и весьма ценных для термодинамики результатов.

3. Изменение направления процесса

Целесообразно остановиться на одном интересном свойстве процесса переноса обобщенного заряда, которое заключается в следующем.



Фиг. 34. Схема прямого и обратного течения заряда по мостику, соединяющему два резервуара с зарядами.

Предположим, что процесс переноса заряда из системы 1 в систему 2 происходит под действием весьма малой разности значений обобщенной силы ΔP (фиг. 34). При этом $P_1 > P_2$. Понижим затем значение обобщенной силы P_1 на очень малую величину $2\Delta P$. Тогда значение P_1 силы будет меньше значения P_2 на прежнюю величину ΔP и процесс пойдет в обратном направлении, т. е. заряд будет уже перетекать из резервуара 2 в резервуар 1 (соответствующее распределение обобщенной силы для этого случая изображено на фигуре пунктиром).

Если разность ΔP мала по сравнению с величинами P_1 и P_2 , то в практических расчетах (при определении работы) ею можно пренебречь и не делать различия между значениями силы P_1 и P_2 . Действительно, работа заряда (по абсолютной величине) для прямого процесса

$$P_1 \Delta E = (P_1 - \Delta P) \Delta E = P_2 \Delta E$$

и для обратного процесса

$$P_2 \Delta E = (P_2 + \Delta P) \Delta E = P_1 \Delta E.$$

В приведенных формулах разностью ΔP пренебрегли по сравнению с величинами P_1 и P_2 .

Возможность не считаться с разницей между силами P_1 и P_2 имеет важное практическое значение и широко используется в собственно термодинамике (раздел третий).

Это свойство процесса, протекающего под действием малой разности значений ΔP обобщенной силы, изменять свое направление благодаря изменению обобщенной силы на пренебрежимо малую величину $2 \Delta P$ (если пренебрежима мала величина ΔP , то величина $2 \Delta P$ является также пренебрежимо малой) иногда называют обратимостью.

Нетрудно сообразить, что такое определение является недостаточным. Ведь любой процесс легко изменяет свое направление при отмеченных выше условиях. Но ниоткуда не следует, что сама по себе величина ΔP (пусть она является пренебрежимо малой по сравнению с P_1 и P_2 и ее можно не учитывать в практических расчетах) обеспечивает протекание процесса без внутреннего трения (т. е. без возникновения термического заряда диссипации). Например, тысячная доля градуса мала по сравнению с градусом и ею обычно в расчетах можно пренебречь. Процесс может изменить свое направление, если какую-либо из температур изменить на одну или две тысячных доли градуса. Но значит ли это, что при разности температур, равной $0,001^\circ$, процесс является обратимым? Очевидно, нет.

Иными словами, если процесс является обратимым (без внутреннего трения), то его направление легко изменяется путем изменения одного из значений (P_1 или P_2) силы на пренебрежимо малую величину ΔP . Но если направление процесса изменяется из-за изменения силы на пренебрежимо малую величину ΔP , то это еще не означает, что процесс является обратимым (так как остается открытым главный вопрос, равно или не равно нулю количество возникающего термического заряда диссипации).

КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

§ 34. КВАЗИРАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА

1. Преимущества однородной равновесной системы

В термостатике были изучены свойства макрофизически однородной равновесной системы. В ней обобщенные заряд и сила распределены равномерно по всему объему, причем обобщенный заряд находится в состоянии покоя. Благодаря этому удастся найти исключительно простые и очень важные соотношения между параметрами и функциями состояния (уравнения состояния), а также ввести понятие емкости системы. Кроме того, оказывается возможным отвлечься от конкретных размеров системы и пользоваться удельными значениями функций и параметров состояния. На этой основе в первом разделе книги были получены важные в теоретическом и практическом отношении результаты (глава VIII).

В термокинетике рассматривается макрофизически однородная система, но поле обобщенной силы при этом считается неоднородным; в результате система оказывается неравновесной. Обобщенный заряд в неравновесной системе находится в состоянии движения, а из-за наличия эффекта трения внутри возникает термический заряд диссипации. Все это вносит принципиальные осложнения в вопрос об изучении такой системы.

Но оказывается, что трудности, возникшие в термокинетике, можно успешно преодолеть и в полной мере использовать весь аппарат, разработанный в термостатике (уравнения состояния, понятие емкости, удельные параметры и функции состояния и т. д.), если выбор системы подчинить известным ограничениям. Рассмотрим эти ограничения.

2. Дробление неравновесной системы

В целом неравновесная система (например, «мостик» на фиг. 33) обычно не удовлетворяет условию равновесности (23)

$$\frac{\Delta P}{P} \ll 1.$$

Но чтобы пользоваться аппаратом термостатики, необходимо обязательно выполнить это условие.

При наличии заданного неоднородного поля обобщенной силы существует только один путь удовлетворить условию (23) — это рассматривать не всю систему в целом, а только ее отдельную часть. Путем *мысленного дробления* неравновесной системы в ней всегда можно выделить такую достаточно малую часть, для которой будет справедливо условие равновесности (23). В термокинетики широко пользуются этим приемом.

3. Квазиравновесная система

Совершенно ясно, что малая по размерам система, которая мысленно выделена из неравновесной большой системы, не является равновесной в том смысле, как это понимается в термостатике. Условие равновесности (23) для такой малой системы соблюдается, но обобщенный заряд в ней не находится в состоянии неизменности и покоя. Через выделенную систему непрерывно проходит некоторое количество заряда, причем величина его может изменяться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Внутри такой системы может возникать термический заряд диссипации. Иными словами, выделенная система не изолирована, как в термостатике, а является открытой для внешних воздействий со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Возникает вопрос, достаточно ли удовлетворения условия (23), чтобы систему можно было рассматривать как равновесную, или необходима еще полная изоляция системы (покой и неизменность по величине обобщенного заряда).

Опыт показывает, что соблюдения условия равновесности (23) вполне достаточно для применения к системе всех основных понятий термостатики. Система, которая удовлетворяет условию равновесности (23), но в которой обобщенный заряд не находится в состоянии неизменности или покоя, называется *квазиравновесной*. Система является как бы равновесной. К ней применимы уравнения состояния термостатики, понятия емкости и удельных параметров и функций состояния и т. д. Но обобщенный заряд в такой системе может изменяться со временем и перемещаться в пространстве.

Тот факт, что квазиравновесная система по многим своим свойствам не отличается от равновесной, объясняется следую-

шим образом. В каждый данный момент в квазиравновесной системе находится определенный по величине обобщенный заряд. Этого, как было установлено в термостатике, вполне достаточно, чтобы однозначно определить состояние (термодинамические свойства) системы. Кроме того, обобщенная сила имеет практически одинаковые значения во всем объеме системы (относительная разность $\frac{\Delta P}{P}$ пренебрежимо мала).

Благодаря этому в условиях макрофизической однородности система является термодинамически однородной и к ней можно применять понятия удельных величин и т. д.

Правда, следует оговориться, что не все обстоит так просто, как было отмечено выше. Пронизывание квазиравновесной системы обобщенным зарядом или его изменение по величине (со временем) выдвигает перед термодинамикой целый ряд принципиальных проблем. Некоторые из них (связанные с квазиравновесным состоянием) будут обсуждены ниже.

Однако, как бы там ни было, вывод о возможности в определенных случаях и в известном смысле отождествлять квазиравновесную систему с равновесной является правильным и не противоречит опытным данным. Термокинетика и собственно термодинамика чрезвычайно широко пользуются этой возможностью (основываются на ней).

Чтобы лучше понять особенности квазиравновесного состояния, а также познакомиться с его разновидностями, рассмотрим различные режимы течения обобщенного заряда.

§ 35. СТАЦИОНАРНЫЙ ПРОЦЕСС

1. Влияние режима

Режим процесса (стационарный или нестационарный) определяется тем, изменяется или не изменяется поле обобщенной силы со временем (§ 25). Если поле обобщенной силы от времени не зависит $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} = 0 \right)$, то режим является стационарным, если зависит $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \neq 0 \right)$, то — нестационарным.

Режим течения оказывает решающее влияние на поведение обобщенного заряда, а от поведения заряда, как известно, зависит состояние (свойства) системы. Поэтому для более детального изучения квазиравновесного состояния надо подробно ознакомиться с особенностями поведения обобщенного заряда при различных режимах. Начнем со стационарного режима.

2. Разновидности стационарного состояния системы

Стационарность режима свидетельствует о постоянстве во времени значений обобщенной силы (§ 25). Но при неизмен-

ности значений обобщенной силы поведение обобщенного заряда может быть самым различным, что с термодинамической точки зрения является решающим фактором.

Можно отметить две разновидности стационарного режима, принципиально отличающиеся одна от другой по поведению обобщенного заряда.

Первый случай стационарного режима соответствует равновесному состоянию системы, когда поле обобщенной силы является одновременно неизменным во времени и однородным в пространстве, а обобщенный заряд пребывает в покое. Этот случай подробно изучен в термостатике.

Во втором случае стационарного режима неизменность во времени значений обобщенной силы сочетается с неоднородностью поля этой силы. В этих условиях система в целом уже не является равновесной; заряд в ней находится в движении. Стационарность состояния (неизменность значений обобщенной силы) достигается за счет того, что количество заряда, вошедшего в систему, равно количеству заряда, вышедшего из нее (заряд как бы пронизывает систему насквозь). С количественной стороны второй случай стационарного состояния изучен в двух предыдущих главах.

Таким образом, характерным признаком любой разновидности стационарного режима является независимость состояния (термодинамических свойств) системы от времени. В первом случае это достигается за счет покоя и неизменности по величине обобщенного заряда, во втором — за счет того, что количество заряда, вошедшего в систему (или возникшего в системе), равно количеству заряда, вышедшего из системы.

3. Покоящийся и движущийся заряд

Как видим, при стационарном режиме обобщенный заряд может находиться либо в состоянии покоя (равновесная система), либо в состоянии движения (квазиравновесная система).

Для всего дальнейшего весьма существенно, что факт движения заряда в квазиравновесной системе практически не вносит ничего нового в методы оценки состояния системы (по сравнению с системой равновесной). Этот вывод имеет исключительное значение для термокинетики и собственно термодинамики. Справедливость его подтверждается опытом. Благодаря этому к квазиравновесной системе оказываются применимыми соотношения, полученные для равновесной системы.

Однако из того факта, что состояния равновесной (с покоящимся зарядом) и квазиравновесной (с движущимся зарядом) систем оцениваются совершенно одинаковым образом (по количеству заряда), еще нельзя сделать вывод о тождественности свойств покоящегося и движущегося зарядов. Чтобы

убедиться в неверности такого вывода, достаточно обратиться к примеру электрических явлений. Общеизвестно, что покоящийся и движущийся электрический заряд обладает различными свойствами. Это проявляется в том, что вокруг покоящегося заряда образуется электростатическое поле, а вокруг движущегося заряда — магнитное.

Можно привести еще много других примеров, из которых будет явствовать, что существует различие в свойствах между обобщенным зарядом, находящимся в покое, и обобщенным зарядом, находящимся в состоянии движения. В каждом отдельном случае наблюдающееся различие имеет свои специфические черты и по-разному сказывается на свойствах квазиравновесной системы. Однако, как уже отмечалось, количественная сторона влияния факта движения заряда на метод оценки состояния квазиравновесной системы (по сравнению с системой равновесной) незначительна и этим влиянием можно пренебречь.

В связи с обсуждаемой проблемой возникает очень много интересных вопросов, на которые важно дать определенный ответ. Рассмотрим некоторые из них.

Прежде всего, возникает вопрос о том, как сказывается на состоянии квазиравновесной системы количество заряда, протекающего через нее в единицу времени (величина потока заряда). Поток заряда пропорционален градиенту обобщенной силы. Поэтому речь по существу идет о влиянии величины градиента на состояние квазиравновесной системы.

Чтобы ответить на поставленный вопрос, попытаемся вникнуть в особенности ограничений, с которыми обычно связан макрофизический подход к изучению явлений природы.

Известно, что размеры изучаемой в макрофизике системы должны быть много больше размеров отдельных молекул и расстояний между ними (или длины среднего свободного пробега). В данном случае при формулировке ограничения некоторое макрофизическое свойство системы (ее размер) сопоставляется с соответствующим микрофизическим свойством частиц, составляющих систему (например, с расстоянием между молекулами). Из этого сопоставления выносится суждение о правомочности макрофизического (феноменологического) подхода к изучению данного явления. Если соблюдается соответствующее условие (размеры системы должны быть много больше расстояний между молекулами), то индивидуальные свойства отдельных молекул и различие в их поведении не влияют на состояние системы, и макрофизический подход оказывается возможным.

По аналогии с этим можно попытаться сформулировать ограничения, связанные с существованием понятия квазиравновесной системы. Речь идет об оценке влияния градиента обобщенной силы на состояние квазиравновесной системы.

Из предыдущего известно, что градиент обобщенной силы определяется выражением

$$\frac{\Delta P}{\Delta x},$$

а условие равновесности — выражением (23)

$$\frac{\Delta P}{P} \ll 1.$$

По-видимому, в данном случае, как и прежде, надо сравнить определенные макрофизические характеристики процесса с соответствующими микрофизическими его характеристиками. Для этого в выражениях $\frac{\Delta P}{\Delta x}$ и $\frac{\Delta P}{P}$ под ΔP можно понимать макрофизическую разность значений обобщенной силы на расстоянии Δx , а под Δx — среднее (микрофизическое) расстояние между молекулами (или средний свободный пробег). Таким образом, если разность ΔP , взятая на расстоянии Δx , много меньше самой величины P , то можно ожидать, что система является квазиравновесной и ее состояние практически не зависит от величины потока обобщенного заряда.

Поставленный вопрос применительно к термическим и некоторым другим явлениям изучали многие авторы (Мейкснер, Энскога, Пригожин, Эккарт и др.). Например, Энскога для одноатомного газа нашел, что значения энтропии и температуры (энтропия является параметром, а температура — функцией термического состояния системы) не зависят от величины потока, если на расстоянии Δx среднего свободного пробега молекул разность температур ΔT мала по сравнению с самой температурой и если на том же расстоянии Δx изменения в макроскопической скорости газа ($\Delta \omega$) малы по сравнению со средней скоростью ω молекул. Аналитически оба условия Энскога можно записать так:

$$\frac{\Delta T}{T} \ll 1$$

и

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} \ll 1.$$

Как видим, вывод Энскога подтверждает высказанные выше соображения, причем все эти условия по сути дела являются частным случаем общего условия равновесности (23).

Важное значение имеет также вопрос о том, какая часть заряда, находящегося в системе, принимает участие в движении и какую роль в определении состояния квазиравновесной системы играют покоящийся и движущийся заряды.

Прежде чем дать ответ на этот вопрос, следует заметить, что природа изучаемых в термодинамике явлений слишком различна: перенос может быть макрофизическим и микрофизическим и т. д. Поэтому невозможно дать единый ответ, справедливый для всех явлений. В каждом отдельном случае могут наблюдаться те или иные количественные или качественные особенности, которые внесут свои коррективы в этот ответ или сделают его в какой-то мере условным. Однако для некоторых микрофизических явлений переноса (таких, как термические, электрические и т. п.) приводимые ниже соображения представляют известный интерес.

В общем случае количество движущегося обобщенного заряда зависит от природы изучаемого явления и в первую очередь от природы самого заряда. Иногда может двигаться почти весь заряд системы сразу, иногда только очень небольшая его часть.

Например, при движении жидкости по трубе только тонкий слой жидкости, смочившей поверхность трубы, не перемещается. Все остальное количество жидкости, находящейся в трубе, обновляется. В явлениях фильтрации смоченная поверхность системы заметно возрастает. Благодаря этому количество перемещающейся жидкости существенно уменьшается и т. д.

С изменением природы обобщенного заряда меняется и вся картина (конкретный физический механизм) переноса. В отношении механизма переноса весьма характерными являются термические, электрические, магнитные и некоторые другие явления. Чтобы ответить на поставленный вопрос, рассмотрим конкретный пример стационарного течения электрического заряда (фиг. 35). При стационарном режиме величина потока J_q (количество заряда, проходящего через единицу площади за единицу времени) одинакова для любого сечения проводника, включая сечения I и

2, которые соответствуют значениям координат x_1 и x_2 . Выделим мысленно около сечений 1 и 2 две одинаковые квазиравновесные системы длиной dx . Состояние этих систем является различным, так как определяется неодинаковыми значениями потенциалов φ_1 и φ_2 . Из термостатики известно (§ 11), что количество заряда, определяющего состояние системы 1, больше количества заряда, определяющего состояние системы 2 (ибо $\varphi_1 > \varphi_2$).

Теперь представим себе на минуту, что фактическая (истинная) скорость перемещения заряда в проводнике постоянна (одинакова по длине проводника) и, кроме того, весь электрический заряд, определяющий состояние системы, находится в состоянии движения. При таком предположении сразу же возникает противоречие. Вдоль потока величина заряда, определяющего состояние системы, постепенно уменьшается (так как падает значение потенциала φ). Следовательно, величина потока $\mathbf{J}_q$ должна убывать от сечения к сечению, что противоречит опыту.

Возникшее противоречие устраняется в двух случаях. Либо надо допустить, что скорость w перемещения заряда не постоянна (возрастает с уменьшением потенциала), либо следует признать, что только часть заряда, находящегося в системе, принимает участие в движении.

В первом случае возрастание скорости должно происходить по следующим причинам. Предположим, что рассматривается поток некоторого заряда E' . Количество протекшего заряда определяется по формуле (158):

$$dE' = \mathbf{J} F d\tau.$$

Но

$$d\tau = \frac{dx}{w},$$

где w — скорость перемещения заряда.

Следовательно,

$$dE' = \frac{\mathbf{J}}{w} dV, \quad (219)$$

$$e'_v = \frac{dE'}{dV} = \frac{\mathbf{J}}{w} \quad (220)$$

или

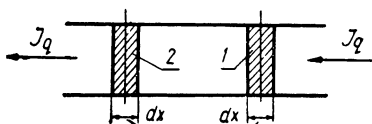
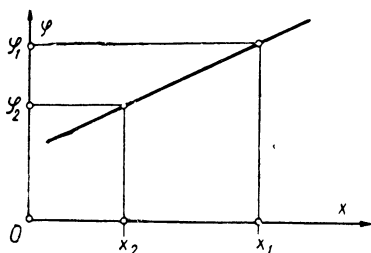
$$\mathbf{J} = e'_v w, \quad (221)$$

где dV — выделенный объем,

$$dV = F dx;$$

e'_v — количество подвижного заряда, содержащегося в единице объема (удельная плотность подвижного заряда).

Количество подвижного заряда, в данный момент содержащегося в единице объема квазиравновесной системы, пропорционально величине $\mathbf{J}$ потока и обратно пропорционально истинной скорости w перемещения заряда. Если двигаться вместе с зарядом со скоростью w и выделить в потоке некоторый объем dV , то удельная плотность подвижного заряда в этом объеме будет составлять величину e'_v . Такую же мгновенную плотность движущегося заряда будет иметь неподвижная система, обладающая объемом $dV = F dx$



Фиг. 35. Схема течения электрического заряда по проводнику.

Применим полученные формулы (219) — (221) к потоку электрического заряда (фиг. 35). Из формулы (219) видно, что при постоянном потоке $\mathbf{J}$ квазиравновесные системы 1 и 2 будут содержать в равных объемах dV различные количества подвижного заряда dE' только в условиях, когда скорости ω_1 и ω_2 в сечениях 1 и 2 будут неодинаковыми. В системе 1 содержится заряда больше, чем в системе 2, поэтому скорость заряда в сечении 1 должна быть меньше, чем в сечении 2. В направлении потока значения величин потенциала и движущегося заряда уменьшаются, а скорость заряда возрастает. При стремлении потенциала φ к нулю скорость ω должна стремиться к бесконечности.

Как видим, предположение о том, что весь заряд, определяющий состояние квазиравновесной системы, находится в движении, приводит к необходимости считать скорость ω переменной вдоль потока, причем эта скорость должна неограниченно возрастать с уменьшением величины потенциала до нуля. С таким выводом согласиться, конечно, нельзя, так как он противоречит опыту.

Остается предположить, что только часть заряда, находящегося в квазиравновесной системе, принимает участие в движении. Тогда при постоянном потоке $\mathbf{J}$ и постоянной скорости ω плотность подвижного заряда будет одинаковой во всех сечениях проводника. При постоянной плотности подвижного заряда состояние квазиравновесных систем 1 и 2 будет неодинаковым. Это объясняется тем, что системы содержат неодинаковые количества неподвижного заряда. Такое предположение не противоречит опыту и, кроме того, подтверждается микрофизическими соображениями.

Если принять гипотезу об участии в движении только части заряда, то возникает вопрос, какая именно часть заряда находится в движении. Интересно также выяснить, чем отличаются свойства подвижного заряда от свойств неподвижного заряда и как это отличие может сказаться на оценке состояния квазиравновесной системы. Попробуем ответить на эти вопросы.

Вообще говоря, по данному поводу можно высказать несколько предположений. Во-первых, предположить, что в движении участвует ничтожно (пренебрежимо) малая доля заряда, находящегося в системе. Тогда независимо от того, определяет подвижный заряд состояние системы или нет, это состояние будет практически зависеть лишь от величины неподвижного заряда.

Во-вторых, можно предположить, что относительно большая часть заряда квазиравновесной системы участвует в движении. Тогда подвижный заряд не должен определять состояние системы. Если бы подвижный заряд определял состояние, то при неизменном количестве неподвижного заряда E в зависимости от величины потока количество подвижного заряда E' изменялось бы в широких пределах. В результате на состояние квазиравновесной системы существенно влияла бы величина потока $\mathbf{J}$, чего на практике не наблюдается. Отсюда следует, что при большом относительном количестве подвижного заряда его величина на состояние квазиравновесной системы влиять не должна. Но если подвижный заряд на состояние не влияет, то это значит, что количество подвижного заряда может быть любым, в том числе значительно большим, чем количество неподвижного заряда.

Получен весьма интересный вывод. Оказывается, что при любых относительных количествах подвижного заряда состояние квазиравновесной системы должно определяться только величиной покоящегося заряда. Этот вывод проливает свет на тот факт, что многие свойства квазиравновесной системы практически могут быть определены по формулам, выведенным в термостатике для равновесной системы. Теперь понятно также, почему условие равновесности (23), найденное для равновесной системы (с покоящимся зарядом), применимо к квазиравновесной системе, в которой имеется поток заряда.

Получается, что обобщенный заряд в подвижном и неподвижном состояниях обладает принципиально различными свойствами: неподвижный

заряд характеризует состояние квазиравновесной системы и не влияет на процесс переноса, а подвижный заряд характеризует процесс переноса и не влияет на состояние.

Если согласиться с такой концепцией, то придется допустить существование следующего эффекта.

Предположим, что квазиравновесная система представляет собой участок проводника длиной Δx , который легко может быть вынут из общей цепи и быстро изолирован. Через проводник протекает обобщенный заряд, поэтому в любой момент в системе находится покоящийся заряд в количестве E (этот заряд определяет состояние системы) и движущийся заряд в количестве E' (этот заряд на состояние системы не влияет).

Среднее значение обобщенной силы в объеме такой системы равно $P_{\text{ср}}$ и определяется только величиной покоящегося заряда E . Величину $P_{\text{ср}}$ можно непосредственно измерить в опыте.

Допустим затем, что в некоторый момент система вынута из общей цепи и изолирована. Подвижный заряд E' , находившийся в системе, должен остановиться и приобрести свойства покоящегося заряда E . В результате состояние изолированной системы будет определяться уже не зарядом E , но суммой зарядов

$$E'' = E + E'$$

или (для системы длиной dx)

$$dE'' = dE + dE'. \quad (222)$$

Обобщенная сила вместо значения $P_{\text{ср}}$ должна приобрести новое значение, равное P'' . Величина P'' также может быть измерена в опыте.

Обобщенная сила P'' превышает обобщенную силу, $P_{\text{ср}}$ на величину

$$\Delta P'' = P'' - P_{\text{ср}},$$

которая зависит от количества подвижного заряда E' .

Приращение обобщенной силы $\Delta P''$ связано с количеством подвижного заряда соотношением

$$E' = K \Delta P''$$

или

$$\Delta P'' = \frac{E'}{K}, \quad (223)$$

где K — емкость системы по отношению к изучаемому заряду.

Таким образом, суть упомянутого эффекта заключается в том, что превращение квазиравновесной системы в равновесную (выключение системы из цепи) должно сопровождаться повышением среднего значения обобщенной силы на величину $\Delta P''$ (за счет превращения движущегося заряда в покоящийся). Превращение равновесной системы в квазиравновесную (включение системы в цепь) должно сопровождаться обратным эффектом — понижением среднего значения обобщенной силы на величину $\Delta P''$ (за счет превращения части покоящегося заряда в движущийся).

Этот эффект можно использовать для экспериментального определения скорости ω перемещения обобщенного заряда.

Действительно, если из опыта известна величина $\Delta P''$, то с помощью выражений (219) и (223) можно получить

$$\Delta P'' = \frac{J}{\omega} \frac{V}{K} \quad (224)$$

или

$$\omega = \frac{J}{\Delta P''} \frac{V}{K} \text{ м/час}, \quad (225)$$

где V — объем системы,

$$V = F \Delta x.$$

Величина ω соответствует некоторой эффективной (средней) скорости перемещения заряда. В отдельных случаях скорость ω может иметь условный смысл.

Для термических явлений вместо потока термического заряда можно рассматривать поток тепла. При этом формула (225) принимает вид

$$\omega = \frac{J_Q}{\Delta T''} \frac{V}{C} \text{ м/час}, \quad (226)$$

где J_Q — поток тепла, $\text{ккал/м}^2\text{час}$;
 $\Delta T''$ — эффект изменения температуры, $^{\circ}\text{C}$;
 V — объем системы, м^3 ;
 C — ее теплоемкость, $\text{ккал/}^{\circ}\text{C}$.

Чтобы проиллюстрировать высказанные соображения, сделаем прикидочный расчет процесса переноса электрического заряда. Для грубой прикидки воспользуемся классической теорией электропроводности металлов П. Друде и Г. Лоренца. Предположим, что объем системы (металла) $V = 1 \text{ см}^3$, величина потока $J_q = 100 \text{ ампер/см}^2$, число свободных электронов в 1 см^3 металла (меди), принимающих участие в движении,

$$n_0 \approx 10^{23}.$$

Заряд электрона равен $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$ — единиц заряда $= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К}$. Поэтому полное количество подвижного заряда в системе (в данном случае $E' = e'_0 V = e'_0 = q'$),

$$q' = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{23} = 4,8 \cdot 10^{13} \text{ CGSE} \text{ — единиц заряда} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ К}$$

(1 К $= 3 \cdot 10^9 \text{ CGSE}$ — единиц заряда).

В рассматриваемых условиях теория П. Друде и Г. Лоренца дает следующее среднее значение скорости движения электронов:

$$\omega \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ км/сек} = 0,216 \text{ м/час}.$$

(соответствующий расчет скорости электронов приводится в книге: С. Э. Фриш и А. В. Тиморева, Курс общей физики, т. 2, изд. 7, ГИФМЛ, 1958, стр. 145).

Чтобы вычислить эффект повышения электрического потенциала за счет прекращения направленного движения электронов (т. е. за счет «остановки» заряда) надо найти емкость системы (по отношению к электрическому заряду). Приблизительно примем, что емкость рассматриваемой системы находится по тем же формулам, что и емкость уединенного проводящего шара. Тогда для емкости системы будем иметь

$$K = 0,62 \text{ см} = 0,69 \cdot 10^{-12} \text{ ф}.$$

Повышение электрического потенциала, рассчитанное по формуле (223), равно

$$\Delta \varphi'' = \frac{4,8 \cdot 10^{13}}{0,62} = 7,75 \cdot 10^{13} \text{ CGSE} \text{ — единиц потенциала} = 2,33 \cdot 10^{16} \text{ в}.$$

Такой же результат дает формула (224). Полученное значение $\Delta \varphi''$ является очень завышенным. Это объясняется тем, что теория П. Друде и Г. Лоренца исходит из сильно преувеличенного количества электронов, принимающих участие в движении.

Интересно сравнить найденное выше количество подвижного заряда q' (определяемого через величину потока и скорость заряда) с количеством неподвижного заряда q . Для конкретности предположим, что система обладает электрическим потенциалом $\varphi_{\text{ср}}$, равным 100 в. Тогда по формуле типа (223) найдем

$$q = 0,69 \cdot 10^{-12} \cdot 100 = 0,69 \cdot 10^{-10} \text{ К}.$$

Как видим, если исходить из классической теории электропроводности, то количество подвижного заряда (образующего поток) должно в

$$\frac{q'}{q} = \frac{1,6 \cdot 10^4}{0,69 \cdot 10^{-10}} = 2,33 \cdot 10^{14} \text{ раз}$$

превышать количество неподвижного заряда (определяющего состояние системы). Эта величина является сильно завышенной. Полученный результат можно несколько уточнить, если воспользоваться значением скорости электронов $\omega = 10^8$ км/сек, которое приводит Я. И. Френкель в своей теории электропроводности. При такой скорости заряда его величина

$$q' = \frac{Jq}{\omega} V = \frac{100}{10^8} \cdot 1 = 10^{-6} \text{ к.}$$

Искомое отношение

$$\frac{q'}{q} = \frac{10^{-6}}{0,69 \cdot 10^{-10}} = 1,45 \cdot 10^4$$

Количество подвижного электрического заряда оказывается почти в десять тысяч раз больше количества неподвижного заряда. При этом повышение электрического потенциала должно составить

$$\Delta \varphi'' = \frac{q'}{K} = \frac{10^{-6}}{0,69 \cdot 10^{-12}} = 1,45 \cdot 10^6 \text{ в.}$$

Однако и этот результат является очень завышенным. По-видимому, если соответствующий эффект существует, то для его расчета надо пользоваться другими исходными данными (приведенные рассуждения носят чисто иллюстративный качественный характер). При этом должны быть учтены особенности механизма процесса превращения подвижного заряда в неподвижный и наоборот.

Вопрос о феноменологических методах определения фактической скорости перемещения обобщенного заряда представляет большой интерес. Особенно, если вспомнить, что в феноменологической теории теплопроводности, электропроводности и т. п. скорость распространения соответствующего импульса получается равной бесконечности.

В заключение отметим, что в термодинамике изучаются многие слишком разнородные явления. В связи с этим отдельные выводы, касающиеся эффектов преобразования заряда и т. п., могут быть справедливы для одних явлений и несправедливы для других. Для некоторых явлений они могут носить условный характер.

В этом отношении особенно большая разница наблюдается между явлениями, в которых механизм переноса обобщенного заряда имеет микрофизический характер (термические, электрические и т. п. явления), и явлениями, в которых перенос осуществляется макрофизическими частицами (течение вязкой жидкости по трубе, фильтрация и т. п.).

Что касается главного вывода о возможности оценки состояния квазиравновесной системы с помощью методов, разработанных для равновесной системы, то он справедлив для любых явлений. Для термодинамики и особенно термодинамики он имеет решающее значение, так как позволяет в полном объеме использовать для расчетов уравнения состояния, понятие емкости и некоторые другие понятия термостатики.

СТАЦИОНАРНАЯ ЦЕПЬ СИСТЕМ С ОДНИМ ПОТОКОМ

§ 36. ОДИНАРНЫЙ ПРОВОДНИК С ОДНОЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ

1. Общие соображения

Воспользуемся понятиями квазиравновесности и однородности и рассмотрим состояние термодинамической стационарной системы. Речь идет о системе, которую в условиях стационарного режима пронизывает поток обобщенного заряда. Законы, которым подчиняется процесс переноса обобщенного заряда, были изучены с количественной стороны в главе IX. Эти законы относятся к системам с одной внешней степенью свободы.

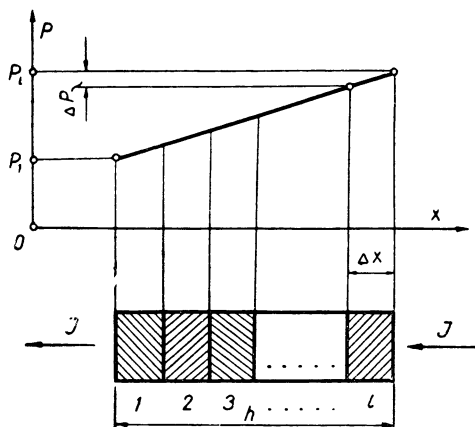
В общем случае, если система обладает одной внешней и несколькими связанными внутренними степенями свободы, то в ней появляются новые дополнительные эффекты, которые имеют важное теоретическое и практическое значение. Как и следует ожидать, эти эффекты обусловлены влиянием внутренних связей между различными формами движения материи. Количественная сторона возникающих эффектов определяется уравнением состояния.

2. Описание цепи

Анализ начнем с простейшего случая, когда система располагает всего одной или несколькими не связанными между собой внутренними степенями свободы. Если они не связаны между собой, то каждая из них рассматривается отдельно и независимо от других.

Напомним, что достаточно длинный проводник, по которому протекает обобщенный заряд, в целом представляет собой неравновесную систему, так как для него не соблюдается условие равновесности (23). Поэтому такой проводник следует мысленно расчленить на большое число i достаточно малых участков Δx , в пределах которых условие (23) соблюдается. Тогда каждый из участков Δx будет представлять собой ста-

ционную квазиравновесную систему, пронизываемую обобщенным зарядом (фиг. 36), а весь проводник длиной h —цепь i квазиравновесных систем. Для простоты рассматривается одномерный поток заряда.



Фиг. 36. Термокинетическая цепь квазиравновесных систем с одной внутренней степенью свободы.

Стационарный режим и соответствующее распределение обобщенной силы вдоль проводника достигается тем, что крайние квазиравновесные системы 1 и i длительное время поддерживаются при неизменных значениях обобщенной силы P_1 и P_i . Например, если имеются в виду электрические явления, то это осуществляется путем непрерывного подвода электрического заряда к системе i и отвода такого же количества заряда от системы 1 . При термических явлениях к системе i подводится и от системы 1 отводится термический заряд.

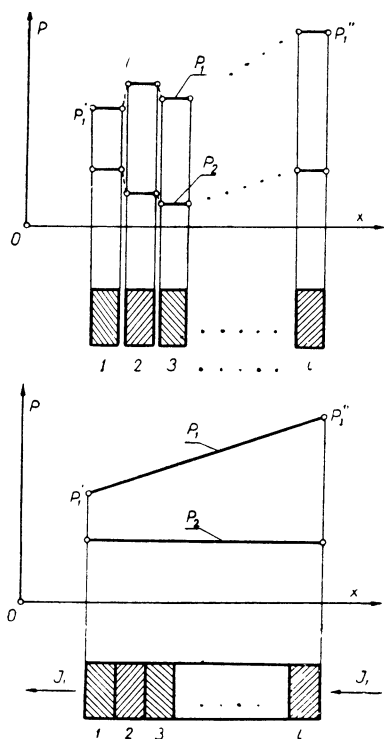
Применительно к каждой внутренней степени свободы при наличии разности обобщенных сил $P_i - P_1$ в проводнике наблюдается перенос данного обобщенного заряда и выделение термического заряда диссипации. Никаких других эффектов в проводнике не возникает.

§ 37. ПРОВОДНИК С ДВУМЯ СВЯЗАННЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Описание цепи

В термостатической цепи отдельные системы замыкаются с произвольными запасами обобщенных зарядов E_1 и E_2 (с произвольными состояниями). В результате под действием

имеющихся разностей обобщенных сил происходит перераспределение этих зарядов и, в конце концов, устанавливается равновесное состояние всех систем (заряды приходят в состояние покоя, обобщенные силы выравниваются во всей цепи). В термокинетической цепи также замыкаются системы с неодинаковыми начальными состояниями и наблюдается перераспределение обоих обобщенных зарядов. Но, в отличие от предыдущего случая, здесь выбор состояния крайних систем не является произвольным: оно фиксируется на определенных значениях обобщенной силы P_1 (поддерживаются постоянные значения силы P_1' и P_1''). В результате через определенный промежуток времени устанавливается стационарное состояние,



Фиг. 37. Термокинетическая цепь систем до (вверху) и после (внизу) замыкания (две связанные внутренние степени свободы).

при котором происходит непрерывный перенос обобщенного заряда E_1 (поток J_1), сопровождаемый выделением термического заряда диссипации, и наблюдается покой обобщенного заряда E_2 , что связано с выравниванием значений обобщенной силы P_2 вдоль проводника.

Таким образом, по отношению к заряду E_1 проводник в целом представляет собой систему неравновесную (его можно мысленно разбить на большое число квазиравновесных систем). По отношению к заряду E_2 проводник является системой в полном смысле слова равновесной (но, как увидим дальше, термодинамически неоднородной).

2. Характер распределения обобщенных сил

При стационарном режиме и одномерном потоке заряда обобщенная сила P_1 распределена вдоль макрофизически однородного проводника по линейному закону. Обобщенная сила P_2 имеет одинаковые значения во всем объеме проводника, так как по отношению к заряду E_2 цепь находится в равновесном состоянии (фиг. 37).

Если проводник в целом первоначально находится в равновесном состоянии, причем начальные значения обобщенной

силы $P_1 = P_1^0$ и $P_2 = P_2^0$, то при создании на его концах разности значений обобщенной силы $\Delta P_1 = P_1'' - P_1'$ величина P_2^0 в общем случае должна измениться. Установившееся постоянное значение обобщенной силы P_2 будет либо больше, либо меньше, либо в частном случае равно первоначальному ее значению P_2^0 . Все зависит от того, каково было начальное значение обобщенной силы P_1^0 (т. е. от того, как сильно величина P_1^0 отличается от установившихся значений P_1' и P_1'') и каков конкретный вид уравнения состояния, объединяющего величины P_1 , P_2 , E_1 и E_2 .

Указанный эффект смещения равновесного значения обобщенной силы P_2 имеет важное практическое и теоретическое значение.

3. Характер распределения обобщенных зарядов

В стационарном состоянии обобщенные заряды E_1 и E_2 распределены вдоль проводника по законам, которые диктуются соответствующим уравнением состояния. Обобщенная сила P_1 для каждой из i квазиравновесных систем (для каждого сечения проводника) известна. Известно также, что сила P_2 имеет одинаковые значения во всех i системах, а суммарный заряд проводника E_2 равен сумме отдельных зарядов ΔE_2 , т. е.

$$E_2 = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \dots + \Delta E_i. \quad (227)$$

Из этих условий находится распределение заряда E_2 , а затем и заряда E_1 вдоль оси x .

В общем случае заряды E_1 и E_2 распределены вдоль проводника неравномерно (проводник в целом является системой термодинамически неоднородной). Весьма характерно, что это касается не только заряда E_1 , но и заряда E_2 , хотя у силы P_2 одинаковые значения во всех i системах.

Эффект неравномерного распределения зарядов E_1 и E_2 в проводнике с током одного из зарядов имеет исключительно важное теоретическое и практическое значение.

Заметим, что в начальный период, до установления стационарного режима, при создании разности $\Delta P_1 = P_1'' - P_1'$ происходит перенос не только заряда E_1 , сопряженного с силой P_1 , но и перенос (перераспределение) заряда E_2 (нестационарный режим). Перераспределение заряда E_2 обусловлено возникновением градиента обобщенной силы P_2 . Причиной его появления является изменение обобщенной силы P_1 и плотности заряда E_1 на концах проводника, что в соответствии с уравнением состояния влечет за собой здесь изменение значений обобщенной силы P_2 . Возникающий градиент силы P_2 приводит к изменению плотности заряда E_2 (к его перераспреде-

нию вдоль проводника), которое диктуется тем же уравнением состояния.

Отмеченный эффект появления градиента силы P_2 наблюдается до установления стационарного состояния. При стационарном режиме градиент силы P_2 обращается в нуль.

4. Градиент температуры не равен нулю

Для конкретности предположим, что состояние каждой из квазиравновесных систем однородного проводника описывается термическим уравнением состояния (79). Тогда, пользуясь этим уравнением, можно получить необходимые количественные соотношения для стационарного состояния проводника.

Рассмотрим вначале случай, когда $P_1 = T$ (температура распределена вдоль проводника неравномерно, т. е. градиент температуры не равен нулю), $P_2 = P = \text{const}$ (обобщенная сила P постоянна вдоль оси x), $E_1 = S$ и $E_2 = E$.

Из уравнения состояния (79) получаем значение плотности заряда в различных сечениях проводника:

$$e_v = \frac{P}{BT}.$$

Здесь обобщенная сила P неизвестна. Найдем ее из условия (227). Для этого перепишем уравнение (79) в виде

$$P = B \frac{dE}{dV} T$$

или

$$dE = P \frac{1}{BT} F dx,$$

где

$$dV = F dx;$$

F — площадь поперечного сечения проводника.

Проинтегрируем последнее выражение от $x=0$ до $x=h$ с учетом того, что температура изменяется с координатой по линейному закону (фиг. 38):

$$T = \frac{\Delta T}{h} x + T_1,$$

где

$$\Delta T = T_2 - T_1.$$

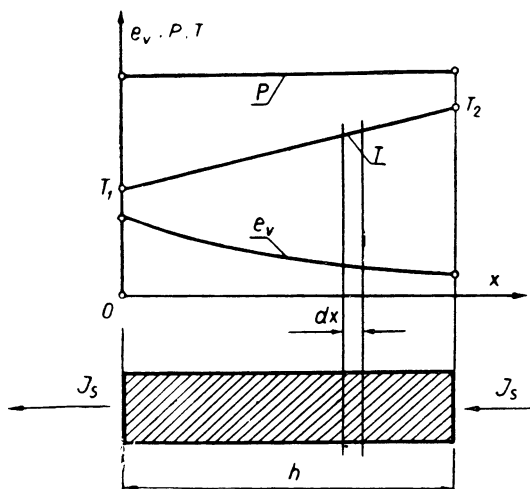
Имеем

$$P = B \frac{E}{V} \frac{\Delta T}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \quad (228)$$

и

$$\bar{e}_v = \frac{E}{V} \cdot \frac{\Delta T}{T \ln \frac{T_2}{T_1}}. \quad (229)$$

Плотность обобщенного заряда в данном сечении прямо пропорциональна средней объемной плотности заряда $\frac{E}{V}$



Фиг. 38. Распределение температуры, обобщенной силы и объемной плотности обобщенного заряда в проводнике с током термического заряда.

(здесь E — суммарный обобщенный заряд и V — объем проводника) и обратно пропорциональна температуре. Как видим, в направлении возрастания температуры плотность заряда падает по гиперболическому закону. Это объясняется как бы понижением емкости системы по отношению к данному заряду в результате возрастания температуры T (при постоянной обобщенной силе P).

Элементарный анализ уравнения состояния $P = Be_v T$ приводит к такому же выводу (при $P = \text{const}$ и $B = \text{const}$ увеличение T сопровождается уменьшением e_v).

Разложим логарифм в ряд

$$\ln \frac{T_2}{T_1} \cong \frac{\Delta T}{T_1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T^2}{T_1^2} + \dots$$

Если воспользоваться двумя слагаемыми разложения, то формулы (228) и (229) примут вид:

$$p = B \frac{E}{V} \cdot \frac{T_1}{1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_1}} \quad (230)$$

$$\text{и} \quad e_v = \frac{E}{V} \frac{T_1}{T \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_1} \right)}. \quad (231)$$

Если ограничиться одним слагаемым, то получится еще проще (но менее точно)

$$P = B \frac{E}{V} T_1$$

и

$$e_v = \frac{E}{V} \cdot \frac{T_1}{T}.$$

Отметим следующий интересный факт. Из формулы (228) и особенно из формулы (230) видно, что если первоначально проводник в целом представляет собой равновесную систему и имеет значения обобщенной силы $P = P^0$ и температуры $T^0 = T_1$ (или $T^0 < T_1$), то после создания на его концах разности температур ΔT обобщенная сила принимает новое значение $P > P^0$ (эффект смещения равновесного значения силы P). Как и прежде, это объясняется некоторым уменьшением емкости проводника вследствие повышения его средней температуры: первоначальное значение обобщенной силы определялось формулой $P^0 = B \frac{E}{V} T_1$ или $P^0 = B \frac{E}{V} T^0$, где $T^0 < T_1$, конечное — формулой (228) или (230).

Если у проводника в целом первоначальные значения $P = P^0$ и $T^0 = T_2$ (или $T^0 > T_1$), то после создания разности ΔT обобщенная сила принимает пониженное значение $P < P^0$ (в результате уменьшения средней температуры проводника).

В частном случае, когда начальная температура T^0 проводника равна значению, которое определяется выражением

$$B \frac{E}{V} T^0 = B \frac{E}{V} \cdot \frac{\Delta T}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$$

или

$$T^0 = \frac{\Delta T}{\ln \frac{T_2}{T_1}}, \quad (232)$$

изменения начального значения обобщенной силы не произойдет. Это объясняется тем, что суммарная емкость проводника по отношению к заряду E в равновесном и стационарном состояниях практически одна и та же.

Может возникнуть вопрос об определении плотности термического заряда в различных сечениях проводника. Однако

для этого надо знать уравнение состояния, которое содержало бы термический заряд. Обычно такое уравнение состояния неизвестно.

Из уравнения состояния легко может быть установлена связь между градиентами температуры и плотности заряда. Продифференцируем это уравнение. Имеем

$$Tde_v = -e_v dT$$

или

$$\frac{de_v}{dx} = -\frac{e_v}{T} \cdot \frac{dT}{dx} . \quad (233)$$

Градиент плотности заряда пропорционален градиенту температуры, но обладает противоположным наклоном (фиг. 38).

Таким образом, при наличии градиента температуры в проводнике со связанными внутренними степенями свободы всегда возникает градиент плотности (концентрации) обобщенного заряда (обобщенный заряд перемещается от более нагретых участков к менее нагретым). Кроме того, выше было установлено, что создание разности температур в общем случае ведет к изменению начального значения обобщенной силы. Все эти факты имеют исключительно важное теоретическое и практическое значение.

5. Градиент обобщенной силы не равен нулю

Рассмотрим теперь другой случай, когда $P_1 = P$ (обобщенная сила распределена вдоль проводника неравномерно), $P_2 = T$ (температура имеет одинаковые значения во всем объеме проводника), а $E_1 = E$ и $E_2 = S$.

Аналогично предыдущему, распределение обобщенного заряда E и энтропии S вдоль проводника получается неодинаковым. При постоянной температуре T проводника объемная плотность заряда определяется из уравнения состояния (79)

$$e_v = \frac{1}{BT} P . \quad (234)$$

Плотность заряда прямо пропорциональна обобщенной силе. Градиенты объемной плотности заряда и обобщенной силы связаны соотношением (фиг. 39)

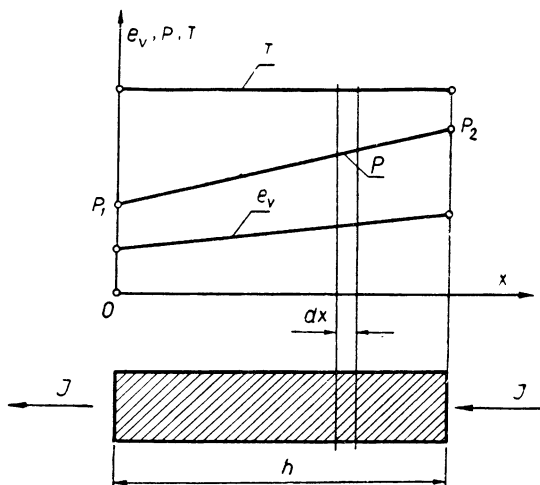
$$\frac{de_v}{dx} = \frac{1}{BT} \cdot \frac{dP}{dx} = \frac{e_v}{P} \cdot \frac{dP}{dx} . \quad (235)$$

Градиент объемной плотности заряда прямо пропорционален градиенту обобщенной силы.

Чтобы найти закон распределения вдоль проводника термического заряда и конечное значение температуры провод-

ника (при установившемся режиме), надо знать вид соответствующего уравнения состояния (содержащего энтропию).

И в данном случае должен иметь место эффект повышения или понижения первоначального значения T^0 температуры проводника, обусловленный созданием разности значений обобщенной силы $\Delta P = P_2 - P_1$ на его концах. Количественная сторона этого эффекта (т. е. величина разности $T^0 - T$, соответствующая изменению начальной равновесной температуры проводника) определяется величиной начального значения P^0



Фиг. 39. Распределение температуры, обобщенной силы и объемной плотности обобщенного заряда в проводнике с током обобщенного заряда.

обобщенной силы (в сравнении с величинами P_1 и P_2) и видом уравнения состояния (выраженного через энтропию).

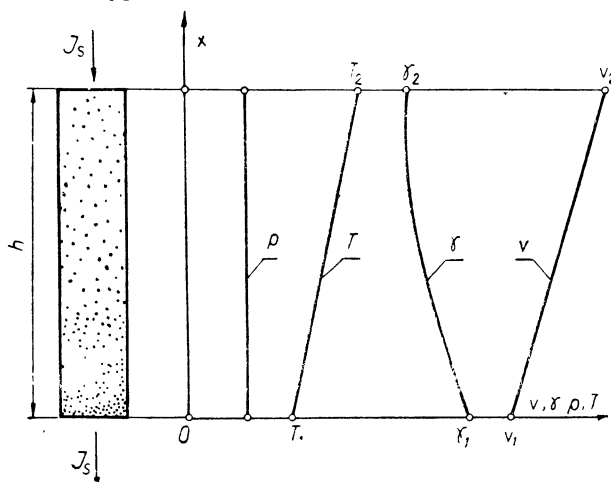
6. Примеры различных явлений

Прежде всего следует заметить, что при наличии у проводника только одной внутренней степени свободы поток обобщенного заряда никаких дополнительных эффектов, кроме возникновения термического заряда диссипации, не вызывает. При наличии двух связанных внутренних степеней свободы перенос данного заряда через проводник влечет за собой появление многих дополнительных эффектов, которые были рассмотрены выше. Они касаются не только данной степени свободы, но и второй, связанной с ней, степени свободы. Многие из этих эффектов можно легко наблюдать на практике. Некоторые из них в разное время были открыты учеными.

Рассмотрим вначале наиболее простой и наглядный пример с газом, находящимся в длинном закрытом сосуда (фиг. 40).

В силу того, что газ подчиняется уравнению состояния (79), все выведенные ранее соотношения применимы для газа. Под плотностью заряда e_v в уравнении состояния (79) понимается удельный вес γ газа, т. е. величина, обратная удельному объему v .

Подогрев верхнего (второго) сечения сосуда сопровождается, согласно уравнению состояния, повышением давления



Фиг. 40. Распределение давления, температуры, удельного веса и удельного объема в сосуде с газом при наличии потока термического заряда.

газа в этом сечении. Вследствие возникшей разности давлений (возникшего градиента давления) газ перетекает вниз (вверху уменьшается его удельный вес, т. е. возрастает удельный объем). Этот эффект переноса газа вниз прекращается при установлении стационарного линейного распределения температуры в сосуде и газе (предполагается, что конвекции в газе почти нет; такие условия можно создать, например, посредством применения в вертикальном сосуде поперечных перегородок с отверстиями).

На стационарном режиме удельный вес газа распределен по высоте по гиперболическому закону в соответствии с формулой

$$\gamma = \frac{p}{RT}$$

(с высотой меняется температура T газа). Удельный объем распределен по линейному закону

$$v = \frac{RT}{p}.$$

Давление p газа в общем случае не равно его начальному значению p^0 и определяется по формуле (228), где $P=p$, $B=\dot{R}$ и $E=G$ (вес газа в сосуде).

В период установления стационарного режима, если газ перемещается сверху вниз, преодолевая заметное сопротивление (например, если сосуд заполнить песком, через который должен проходить газ), возникает значительный градиент давления. Этот градиент давления легко наблюдается. Он обращается в нуль при стационарном режиме.

Градиент γ и градиент температуры связаны соотношением типа (233)

$$\frac{d\gamma}{dx} = - \frac{\gamma}{T} \cdot \frac{dT}{dx}.$$

Градиенты удельного объема v и температуры T связаны формулой

$$\frac{dv}{dx} = \frac{R}{p} \cdot \frac{dT}{dx}. \quad (236)$$

Распределение термического заряда (энтропии) по высоте может быть подсчитано с помощью формул третьего раздела книги.

Если поменять местами термическую и механическую степени свободы, т. е. пропускать через сосуд (трубу) газ, то суть всех прежних эффектов сохраняется. Только при этом возникает известная трудность в связи с тем, что обычно сосуд (труба) оказывает ничтожное сопротивление движению газа. В результате очень малый перепад давлений $\Delta p = p_2 - p_1$ вызывает такие большие скорости течения газа, при которых ни о каком выравнивании температуры вдоль потока говорить нельзя (газ покидает трубу раньше, чем успевает передаться теплопроводностью заметное количество термического заряда). Чтобы преодолеть эту трудность, надо для газа создать в трубе большое гидродинамическое сопротивление и искусственно уменьшить его термическое сопротивление.

Это можно сделать, если, например, заполнить сосуд металлическими опилками. Тогда скорость течения (фильтрации) газа резко упадет, перепад давлений Δp увеличится и повысится кажущаяся теплопроводность газа вдоль потока (за счет высокой теплопроводности опилок). На таком проводнике наблюдать все отмеченные эффекты сравнительно легче.

Другой пример касается явлений диффузии. В 1856 г. Людвиг обнаружил разность концентраций в пробах раствора, которые были взяты из участков сосуда с различными температурами. Позднее (1879—1881 гг.) Соре более подробно исследовал этот эффект, который с тех пор получил наименование *эффекта Соре (термическая диффузия)*.

Суть эффекта Соре заключается в том, что в растворе при наличии градиента температуры возникает градиент концентрации растворенного вещества. Концентрация вещества возрастает в направлении убывания температуры. Аналогичным образом в капиллярно-пористом теле возникает градиент влажности. Как видим, эти факты, полученные из опытов, находятся в полном соответствии с выводами теории.

В 1873 г. Дюфор показал, что диффузия одного газа в другой (наличие градиента концентрации) приводит к возникновению градиента температуры, хотя оба газа первоначально имели одинаковую температуру (*эффект Дюфора*). Существо этого эффекта иногда противопоставляется существованию эффекта Соре (в эффекте Соре градиент температуры вызывает возникновение градиента концентрации).

В свете изложенного эффект Дюфора не есть явление, обратное эффекту Соре. Действительно, при соприкосновении двух газов одинаковой температуры, помимо основного процесса — переноса вещества, — происходит, как было установлено выше, перераспределение второго обобщенного заряда, в данном случае энтропии. Это перераспределение энтропии обусловлено появлением соответствующего градиента температуры (различие в температурах отдельных зон газа объясняется действием связей, заключенных в уравнении состояния). Но градиент температуры имеет место лишь при неустановившемся режиме. После достижения стационарного состояния системы градиент температуры пропадает. При этом градиент объемной плотности энтропии приобретает наибольшее значение (своеобразные отклонения от этого правила обсуждаются ниже).

Таким образом, эффект Соре проявляется при стационарном переносе термического заряда (или тепла), а эффект Дюфора — в противоположность этому — только при нестационарной диффузии по мере установления стационарного состояния он постепенно сходит на нет.

Фактически эффектом, обратным эффекту Соре, является перераспределение энтропии под действием градиента той обобщенной силы μ , которая является движущей силой диффузии (установлено, что концентрация не есть движущая сила в процессах диффузии; концентрация вещества по существу является обобщенным зарядом). В условиях стационарного процесса переноса вещества (диффузии) градиенту обобщенной силы диффузии отвечает определенный градиент плотности энтропии.

Эффектом, обратным эффекту Дюфора, является нестационарное перераспределение вещества (изменение концентрации) при наличии градиента температуры. При этом перенос вещества (диффузия) происходит под действием возникшего градиента обобщенной силы диффузии (градиент температуры

вызывает появление градиента этой силы). После установления стационарного состояния (стационарный перенос тепла) эффект, обратный эффекту Дюфора, пропадает (градиент диффузионной силы обращается в нуль) и остается только эффект Соре.

Необходимо отметить, что эффект Дюфора (нестационарный процесс диффузии) и обратный ему эффект (нестационарный перенос термического заряда) могут заметно количественно изменяться (усиливаться или ослабляться) другим эффектом, который также наблюдается в начальный период установления стационарного режима.

Речь идет о смещении равновесного значения второй обобщенной силы. В случае диффузии (эффект Дюфора) конечное равновесное значение температуры T (при стационарном режиме) не совпадает с начальной температурой T^0 газов. При переносе термического заряда (обратный эффект) конечное равновесное значение диффузионной силы μ не совпадает с начальными ее значениями у газов. В начале процесса температура T и сила μ изменяются до своих конечных равновесных значений. Это изменение неодинаково по длине проводника. В результате появляются дополнительные градиенты, искажающие эффект Дюфора и обратный ему эффект.

Следует также иметь в виду, что при взаимной диффузии газов (при наличии градиента химического потенциала) скорость перераспределения термического заряда может оказаться либо слишком большой, либо недостаточной, чтобы привести к выравниванию температуры вдоль проводника (газа). Это объясняется тем, что процесс диффузии связан с переносом вещества и, следовательно, движущийся газ может либо препятствовать, либо ускорять процесс распространения термического заряда вдоль проводника. В результате, когда процесс диффузии оказывает заметное влияние на процесс переноса термического заряда (при достаточно большой относительной скорости диффузии), в проводнике может наступить так называемый квазистационарный режим. При этом термический заряд непрерывно стремится достичь стационарного распределения, но ему мешает процесс переноса вещества. Наступает момент, когда при установившемся процессе диффузии термический заряд также приобретает установившееся (квазистационарное) распределение, которое не соответствует равновесному стационарному концентрационному эффекту. Этому распределению отвечает градиент температуры, не равный нулю. Таким образом, квазистационарное распределение термического заряда является по существу как бы «застывшим» нестационарным распределением (нестационарный концентрационный эффект). Степень отклонения квазистационарного распределения от стационарного, когда градиент температуры

равен нулю, определяется интенсивностью влияния процесса диффузии на процесс переноса термического заряда.

Как видим, то, что понимается под эффектом Дюфора, представляет собой нестационарный эффект весьма сложной природы.

Отсюда понятны трудности, которые возникают при экспериментальном исследовании эффекта Дюфора. Понятен также большой разброс в имеющихся экспериментальных данных.

Третьим примером может служить явление *Хитторфа*, когда перенос электрического заряда вызывает перенос вещества. Можно привести также пример взаимного влияния термической и электрической внутренних степеней свободы.

Опыт показывает, что при неравномерном по длине нагреве одиночного однородного проводника в нем появляется электрический ток. При стационарном режиме ток прекращается (электрический заряд приобретает установившееся неравномерное распределение по длине).

Нестационарный и стационарный концентрационные эффекты можно наблюдать с помощью достаточно длинного электрического проводника, который разорван посередине и подключен в месте разрыва к двум клеммам обычного (для визуальных наблюдений) или баллистического (для количественных определений) гальванометра. Если одну из половин проводника быстро нагреть, то в соответствии с уравнением состояния (69) или (79) для термоэлектрической системы некоторое количество электрического заряда ΔE перетечет в холодную половину. Количество перетекшего заряда фиксируется баллистическим гальванометром.

Напишем уравнение состояния (69) или (79) для первой (холодной) и второй (горячей) половин проводника до и после нагрева. Из полученных четырех уравнений можно найти следующие соотношения (объемы V_1 и V_2 половин одинаковы):

$$E_1'' = 2 \frac{T_2''}{\Delta T} \Delta E;$$

$$E_1' = E_1'' - \Delta E = E_2';$$

$$E_2'' = E_1' - \Delta E;$$

$$\varphi' = \frac{E_1'}{\Delta E} \Delta \varphi;$$

$$\varphi'' = 2 \frac{T_2''}{\Delta T} \Delta \varphi,$$

где

$$\Delta \varphi = \varphi'' - \varphi';$$

$$\Delta T = T_2'' - T_2'.$$

Штрихом вверху обозначены величины до нагрева, двумя штрихами — после нагрева; индекс 1 относится к холодной половине проводника, индекс 2 — к нагреваемой. Температуры $T'_1 = T''_1 = T'_2$.

Зная изменение температуры ΔT проводника 2 и количество перетекшего заряда ΔE , нетрудно по приведенным выше формулам вычислить полные заряды E'_1 , E''_1 , E'_2 и E''_2 проводников 1 и 2.

Изменение электрического потенциала $\Delta \phi$ проводников находится с помощью специального опыта, в котором холодный проводник 1 заряжается через гальванометр (в прежней схеме) от источника с регулируемой электродвижущей силой (например, от делителя напряжения). Если при этом количество заряда, подведенного к проводнику 1, равно ΔE , то электродвижущая сила источника равна искомой величине $\Delta \phi$.

По разности $\Delta \phi$ находятся полные электрические потенциалы проводников до нагрева (ϕ') и после нагрева (ϕ''). Перед опытом потенциал ϕ' проводников можно привести к потенциалу Земли. Тогда опыт позволит найти абсолютное значение электрического потенциала Земли в данной точке.

Если воспользоваться медным проводником диаметром 0,51 мм и общей длиной порядка 4 км, то все отмеченные эффекты можно наблюдать с помощью обычного зеркального гальванометра.

Рассмотренные опыты с термоэлектрической системой позволяют непосредственно наблюдать нестационарный концентрационный эффект (перенос электрического заряда под действием градиента температуры). Вместе с тем они дают возможность получить исчерпывающие сведения о стационарном концентрационном эффекте.

Перечисленные и многие другие примеры подтверждают справедливость высказанных выше соображений.

7. Обобщение возникающих эффектов

Выполненный анализ позволяет сделать некоторые обобщения.

Если через одинарный проводник с двумя связанными внутренними степенями свободы проходит поток одного данного обобщенного заряда, то в начальный период процесса (неустановившийся режим) перенос этого заряда под действием градиента сопряженной с ним обобщенной силы вызывает перенос второго обобщенного заряда под действием градиента второй силы. Эффект возникновения градиента второй обобщенной силы в период перераспределения второго обобщенного заряда можно назвать *нестационарным концентрационным эффектом*.

Для нестационарного концентрационного эффекта характерно наличие градиентов первой и второй обобщенных сил и объемной плотности обоих обобщенных зарядов. Причиной

возникновения трех указанных градиентов является градиент первой обобщенной силы, который вызывает основной перенос первого обобщенного заряда.

В этот же период (нестационарный режим) изменяется начальное значение второй обобщенной силы. Величина и направление изменения второй силы зависят от того, какое начальное значение P_1^0 имела первая сила по сравнению с последующими установившимися ее значениями P_1' и P_1'' на концах проводника. Это изменение второй силы может быть очень значительным и не одинаковым (в начальный период процесса) по длине проводника. В результате возникают градиенты второй обобщенной силы, которые в отдельных случаях могут по величине в десятки и сотни раз превышать градиенты, обусловленные нестационарным концентрационным эффектом.

Назовем этот второй нестационарный эффект, связанный с изменением второй обобщенной силы и вызывающий появление ее градиентов, *нестационарным эффектом смещения равновесного значения обобщенной силы*, или просто *нестационарным эффектом смещения силы*.

После завершения процесса перераспределения второго обобщенного заряда наступает стационарное состояние системы, которому отвечает нулевое значение градиента второй обобщенной силы (нестационарные эффекты пропадают). Иногда нестационарный эффект переходит в квазистационарный (стр. 212).

При стационарном режиме определенному фиксированному значению градиента первой обобщенной силы соответствует неравномерное распределение плотности второго обобщенного заряда. Возникновение градиентов плотности второго обобщенного заряда под действием градиента первой обобщенной силы можно назвать *стационарным концентрационным эффектом*. Таким образом, в условиях стационарного концентрационного эффекта имеются градиенты первой обобщенной силы (причина всего явления в целом), плотности первого и второго зарядов. Градиент второй обобщенной силы равен нулю (вторая обобщенная сила распределена в проводнике равномерно). Иногда он отличен от нуля (квазистационарный эффект).

Равновесное значение второй обобщенной силы P_2 в общем случае отличается от ее начального значения P_2^0 . Это отличие можно назвать *стационарным эффектом смещения силы*.

Все четыре отмеченные эффекта (нестационарные и стационарные концентрационные эффекты и эффекты смещения силы) являются обратимыми в том смысле, что любая из двух обобщенных сил, сопряженных со связанными внутренними степенями свободы проводника, может рассматриваться в качестве первой. Характер возникающих эффектов от этого не изменяется.

Следовательно, проводник, обладающий двумя связанными внутренними степенями свободы, дает в целом восемь основных эффектов (четыре нестационарных и четыре стационарных). Если учесть, что при нестационарном режиме градиент первой силы вызывает появление градиента второй силы, который, в свою очередь, приводит к появлению дополнительного градиента первой силы (эффекты второго порядка) и т. д., то станет понятной сложность общей картины взаимодействия связанных внутренних степеней свободы системы.

В дальнейшем эффекты второго и более высоких порядков нигде не учитываются.

Заметим, что концентрационный эффект и эффект смещения силы имеют важное теоретическое и практическое значение. Они широко используются для разделения газов различной химической природы и изотопов (так называемая термическая диффузия). Кроме того, обратим внимание на появление в условиях нестационарного режима процессов взаимного превращения различных форм движения материи: создание потока первого заряда вызывает появление потока второго заряда. Однако этот эффект пропадает при наступлении стационарного состояния проводника.

§ 38. ПРОВОДНИК С ТРЕМЯ СВЯЗАННЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Влияние числа связанных степеней свободы

При наличии одного исходного потока и трех или больше связанных внутренних степеней свободы системы существо эффектов, возникающих в макрофизически однородном проводнике, остается прежним. Но количество эффектов резко возрастает.

Каждая новая связанная внутренняя степень свободы взаимодействует с каждой из прежних степеней свободы, причем любое такое взаимодействие (взаимное влияние) дает четыре описанных выше основных эффекта (два стационарных и два нестационарных) и множество второстепенных (второго порядка и выше). Общее количество N основных эффектов определяется как число *размещений* из l элементов (всего проводник обладает l связанными внутренними степенями свободы) по 2, умноженное на 4, т. е.

$$N = 4 \frac{l!}{(l-2)!} . \quad (237)$$

Для проводника с тремя связанными внутренними степенями свободы получаем

$$N = 4 \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{(3-2)!} = 24.$$

Как видим, с ростом числа внутренних степеней свободы проводника явление в целом заметно усложняется.

2. Описание эффектов

Каждый данный поток J обобщенного заряда E , обусловленный созданием градиента обобщенной силы P , вызывает появление градиентов всех остальных (в количестве $l-1$) обобщенных сил и сопровождается перераспределением всех остальных зарядов (нестационарные концентрационный эффект и эффект смещения силы).

После установления стационарного режима нестационарные эффекты пропадают и остаются только стационарный концентрационный эффект и стационарный эффект смещения силы. Количественная сторона всех этих эффектов по-прежнему определяется с помощью соответствующих уравнений состояния.

§ 39. ПРОВОДНИК С НЕОДНОМЕРНЫМ ПОЛЕМ ОБОБЩЕННОЙ СИЛЫ

1. Влияние числа измерений

Предыдущий количественный анализ основывается на предположении, что проводник имеет по длине постоянное сечение, а поле обобщенной силы является одномерным. Такое предположение позволяет максимально упростить математический аппарат исследования, ибо все изучаемые величины изменяются только вдоль одной координаты, а распределение первой (основной) обобщенной силы (на стационарном режиме) соответствует линейному закону.

Если поле обобщенной силы является двумерным или трехмерным, то все эффекты сохраняют свою силу. Изменяется (усложняется) лишь количественное выражение этих эффектов.

2. Двухмерное поле

При наличии двухмерного поля обобщенной силы P , когда ее величина изменяется вдоль двух координат x и y и не зависит от координаты z (остается постоянной вдоль этой координаты), возникают двухмерные поля всех остальных ($l-1$) обобщенных сил и плотностей сопряженных с ними обобщенных зарядов (нестационарный режим). При стационарном режиме поля всех $l-1$ сил становятся однородными (не зависят от координат), а поля плотностей сопряженных с ними зарядов — неоднородными (двухмерными).

Количественная оценка двухмерных полей и связанных с ними эффектов выполняется с помощью формул, приве-

денных в третьем разделе книги (при условии, что $\frac{\partial P}{\partial \tau} = 0$ и $\frac{\partial P}{\partial z} = 0$).

3. Трехмерное поле

Наиболее общий (и сложный) случай наблюдается при трехмерном поле обобщенной силы P (сила P изменяется вдоль всех трех координат x , y и z одновременно). Трехмерному полю обобщенной силы на нестационарном режиме отвечают трехмерные поля всех остальных обобщенных сил и плотностей сопряженных с ними зарядов. При стационарном режиме поля обобщенных сил (кроме силы P) становятся однородными.

Двухмерные и трехмерные поля обобщенных сил часто встречаются на практике, но соответствующая количественная оценка возникающих при этом термокинетических эффектов получается сложной.

СТАЦИОНАРНАЯ ЦЕПЬ СИСТЕМ С НЕСКОЛЬКИМИ ПОТОКАМИ

§ 40. ОДИНАРНЫЙ ПРОВОДНИК С НЕСВЯЗАННЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Влияние числа потоков

Выше было показано, что в одинарном однородном проводнике при наличии внутренних связей между степенями свободы одиночный поток $\mathbf{J}$ заряда E вызывает появление целого ряда термокинетических эффектов, которые охватывают все остальные внутренние степени свободы. В качестве основного потока $\mathbf{J}$ может быть выбран поток, сопряженный с любой из внутренних степеней свободы.

Если через проводник проходит не один, а два или несколько потоков одновременно, то каждый из потоков будет по-прежнему создавать все те эффекты, о которых говорилось выше. В результате получится сложная картина взаимного влияния различных потоков, которую можно исследовать изложенным выше методом с помощью соответствующих уравнений состояния.

Рассмотрим этот вопрос более подробно, начав с наиболее простого случая, когда проводник не обладает связанными внутренними степенями свободы.

2. Роль несвязанных внутренних степеней свободы

Отсутствие связей между внутренними степенями свободы приводит к тому, что отдельные потоки не оказывают никакого влияния друг на друга. Это следует из того, что уравнение состояния представляет собой совокупность не связанных между собой уравнений (33). В результате градиент обобщенной силы P вызывает только появление потока данного заряда E и никак не влияет на остальные $m-1$ потоков (система в общем случае может иметь m не связанных между собой внутренних степеней свободы).

С количественной стороны все эти потоки оцениваются формулами, данными в главе IX.

§ 41. ПРОВОДНИК СО СВЯЗАННЫМИ ВНУТРЕННИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

1. Описание цепи квазиравновесных систем с двумя степенями свободы и двумя потоками

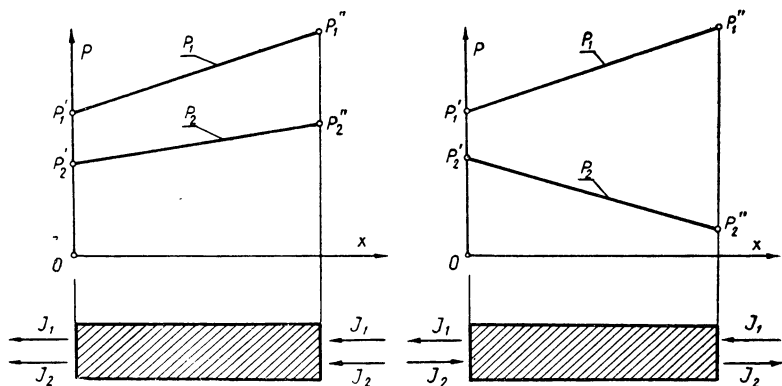
Предположим, что дан макрофизически однородный проводник, обладающий двумя связанными внутренними степенями свободы. На его концах поддерживаются постоянные значения одной и другой обобщенных сил, так что между концами имеются разности

$$\Delta P_1 = P_1'' - P_1'$$

и

$$\Delta P_2 = P_2'' - P_2'.$$

Если проводник обладает постоянным сечением, то в условиях стационарного режима и одномерного поля распределение обеих обобщенных сил вдоль оси x отвечает закону прямой линии (фиг. 41).



Фиг. 41. Варианты распределения обобщенных сил в проводнике с двумя потоками.

Проводник в целом представляет собой неравновесную систему. Это относится к обеим степеням свободы. Проводник можно разбить на достаточно большое число малых участков dx , для которых будет соблюдаться условие равновесности (23), причем обязательно применительно к обеим силам одновременно. Тогда каждый такой участок будет являться квазиравновесной системой и к ней можно будет применять уравнение состояния. Проводник в целом представляет собой цепь квазиравновесных систем.

2. Возникающие эффекты

В первый период, после того, как созданы разности ΔP_1 и ΔP_2 (нестационарный режим), внутри проводника возникают нестационарный концентрационный эффект (появляются дополнительный градиент силы P_2 под действием градиента силы P_1 и дополнительный градиент силы P_1 под действием градиента силы P_2) и нестационарный эффект смещения силы (появляются дополнительные градиенты сил P_1 и P_2 в связи с изменением их начальных значений P_1^0 и P_2^0). Как и прежде, после установления стационарного состояния эти эффекты должны пропасть.

В условиях стационарного режима картина несколько изменяется. Попытаемся выяснить суть этого изменения.

При наличии только одного потока $\mathbf{J}_1$ градиент силы P_1 вызывает появление градиента плотности обобщенного заряда E_2 (стационарный концентрационный эффект). Это диктуется связями, которые заключены в уравнении состояния. Аналогичным образом один поток $\mathbf{J}_2$, обусловленный градиентом силы P_2 , вызывает появление градиента плотности заряда E_1 (стационарный концентрационный эффект).

Если имеются градиенты двух сил P_1 и P_2 одновременно, то, очевидно, в общем случае распределение заряда E_2 в проводнике не соответствует тому закону, который при данном градиенте силы P_1 необходим по условиям стационарного концентрационного эффекта. Точно так же в общем случае распределение заряда E_1 при данном градиенте силы P_2 не соответствует условиям второго стационарного концентрационного эффекта. В результате поток $\mathbf{J}_1$ заряда E_1 непрерывно стремится создать нужный градиент плотности заряда E_2 , а поток $\mathbf{J}_2$ заряда E_2 — градиент плотности заряда E_1 . Это приводит к непрерывному перераспределению зарядов E_1 и E_2 , что приводит к появлению дополнительных потоков.

Как видим, дополнительный поток заряда E_1 обусловлен влиянием градиента силы P_2 , а дополнительный поток заряда E_2 — влиянием градиента силы P_1 . Оба эти потока суммируются с основными потоками $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$ и способствуют их изменению.

Таким образом, при наличии двух потоков $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$ имеют место прямой и обратный стационарные концентрационные эффекты, которые вызывают появление дополнительных стационарных потоков зарядов E_1 и E_2 . Как и прежде, количественная сторона этих эффектов оценивается с помощью уравнения состояния.

Стационарный эффект смещения силы при наличии двух потоков никакого влияния на их величину не оказывает. Это объясняется тем, что при стационарном режиме потоки зави-

сят только от разностей ΔP_1 и ΔP_2 и не зависят от начальных значений сил P_1^0 и P_2^0 проводника.

3. Определение величины потоков

В соответствии с методом, принятым в настоящей книге, для определения потоков $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$ воспользуемся уравнением состояния системы. Однако для простоты рассуждений возьмем не общее уравнение состояния (39), а конкретное термическое уравнение (79):

$$P = Be_v T.$$

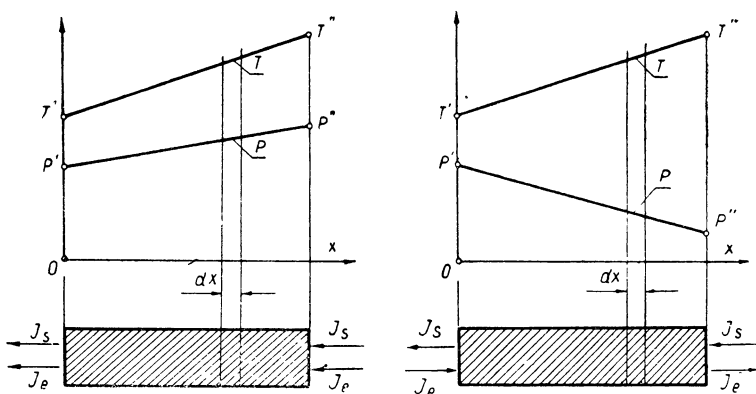
В рассматриваемом случае заданными считаются разности (фиг. 42):

$$\Delta T = T'' - T'$$

и

$$\Delta P = P'' - P'.$$

Необходимо найти величины потоков $\mathbf{J}_s$, и $\mathbf{J}_e$ с учетом их взаимного влияния.



Фиг. 42. Варианты распределения температуры и обобщенной силы в проводнике с потоками термического и обобщенного зарядов.

Чтобы установить связи, существующие между потоками, надо продифференцировать уравнение (79) по x и найти связи между градиентами. Имеем

$$\frac{dP}{dx} = BT \frac{de_v}{dx} + Be_v \frac{dT}{dx}$$

или

$$\frac{dP}{dx} = \frac{P}{e_v} \cdot \frac{de_v}{dx} + \frac{P}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (238)$$

$$\text{и} \quad \frac{dT}{dx} = -\frac{T}{e_v} \cdot \frac{de_v}{dx} + \frac{T}{P} \cdot \frac{dP}{dx} . \quad (239)$$

При двух потоках градиент плотности заряда зависит уже от градиентов обеих сил сразу. Если один из градиентов силы обратится в нуль, то получатся частные формулы (233) и (235) для случая одного потока. Обращает на себя внимание симметричный вид формул (238) и (239) относительно сил P и T .

Умножим выражение (238) на проводимость L , а выражение (239) — на коэффициент термопроводности χ и введем обозначения

$$X_1 = -\frac{dP}{dx}$$

и

$$X_2 = -\frac{dT}{dx} .$$

Тогда получим

$$J_1 = -L \left(\frac{P}{e_v} \cdot \frac{de_v}{dx} \right) - L \frac{P}{T} X_2$$

и

$$J_2 = \chi \left(\frac{T}{e_v} \cdot \frac{de_v}{dx} \right) - \chi \frac{T}{P} X_1 ,$$

где J_1 — поток обобщенного заряда;

J_2 — поток термического заряда.

Потоки записаны в соответствии с формулой (183).

В первой формуле в скобки заключены величины, равные градиенту силы P , когда отсутствует градиент температуры, т. е. в проводнике имеется только один поток заряда E [формула (235)]. Во второй формуле в скобках стоит градиент температуры с обратным знаком, причем в проводнике имеется только поток термического заряда, а градиент силы P равен нулю [формула (233)].

Сделав необходимую замену, окончательно получим

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2; \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2, \end{aligned} \right\} \quad (240)$$

где

$$L_{11} = L; \quad L_{12} = L \frac{P}{T};$$

$$L_{21} = \chi \frac{T}{P}; \quad L_{22} = \chi.$$

Элементарный анализ стационарного концентрационного эффекта с помощью уравнения состояния привел к чрезвычайно интересным количественным соотношениям, в которых по-

токи J_1 и J_2 линейно зависят от кинетических сил X_1 и X_2 . Коэффициенты L_{11} и L_{22} определяют проводимость стержня по отношению к основным потокам обобщенного заряда E и термического заряда S , коэффициенты L_{12} и L_{21} характеризуют влияние на данный поток второго (смежного) потока.

Физический смысл полученных соотношений исключительно прост и нагляден. Понятен также физический смысл преобразований, которые приводят к уравнениям (240). Самая важная черта рассматриваемого явления — взаимное влияние потоков, т. е. наличие связанных внутренних степеней свободы системы, вследствие чего в уравнениях (240) появляются слагаемые с коэффициентами L_{12} и L_{21} . Наиболее характерные черты вывода уравнений (240) обусловлены существованием зависимостей (79) и (183). Первая формула связывает обобщенные силы с обобщенными зарядами (уравнение состояния), а вторая — градиенты обобщенных сил с потоками зарядов.

Рассмотрим еще один пример, который позволит выяснить количественную сторону взаимного влияния потоков.

4. Проводник с тремя связанными степенями свободы и тремя потоками

Еще в прошлом веке при изучении процессов теплопроводности в анизотропных кристаллах было установлено, что поток J_1 тепла вдоль направления x зависит не только от градиента температуры $X_1 = -\frac{\partial T}{\partial x}$ вдоль этого направления,

но и от двух других градиентов $X_2 = -\frac{\partial T}{\partial y}$ и $X_3 = -\frac{\partial T}{\partial z}$, соответствующих направлениям y и z . Тогда же закон теплопроводности Фурье для анизотропных кристаллов был записан в виде

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + L_{13} X_3, \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + L_{23} X_3, \\ J_3 &= L_{31} X_1 + L_{32} X_2 + L_{33} X_3. \end{aligned} \right\} \quad (241)$$

Это есть *система линейных уравнений переноса*, соответствующая трем потокам вдоль осей x , y и z , каждый из которых испытывает на себе влияние двух остальных. Коэффициенты L_{11} , L_{22} и L_{33} имеют смысл проводимостей по отношению к основным потокам тепла (вдоль направлений x , y и z). Коэффициенты L_{12} , L_{21} , L_{13} , L_{31} , L_{23} и L_{32} отражают взаимное влияние потоков.

В 1851 г. Стокс высказал предположение, что в уравнениях (241) между собой равны следующие коэффициенты:

$$L_{12} = L_{21}; \quad L_{13} = L_{31}, \quad L_{23} = L_{32}. \quad (242)$$

В 1893 г. Соре и в 1903 г. Фойгт экспериментально подтвердили справедливость соотношений (242).

Таким образом, была установлена определенная симметрия во взаимном влиянии потоков. В следующем параграфе дается общий вывод уравнений переноса типа (240) и (241) и подробно анализируется суть взаимного влияния потоков.

§ 42. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

1. Предварительные замечания

В 1931 г. Л. Онзагер сделал предположение, что уравнения (241) переноса тепла в анизотропном кристалле можно распространить на другие явления и на любое число потоков. Это открыло широкие возможности для исследования методами термодинамики самых разнообразных физических и химических явлений. Однако во всех случаях применимость уравнений типа (241) для анализа различных явлений рассматривалась как исходный факт, установленный из опыта. Вначале надо было на опыте убедиться в том, что уравнения типа (241) описывают изучаемое явление, а затем уже можно было применять аппарат так называемой термодинамики необратимых процессов.

В настоящем параграфе показывается, что уравнения типа (241) не относятся к числу исходных опытных фактов. Они могут быть получены из уравнений состояния для связанных внутренних степеней свободы системы, причем необходимым и достаточным условием для вывода является справедливость уравнения переноса (183) для каждой из связанных внутренних степеней свободы в отдельности (в условиях, когда все остальные потоки отсутствуют).

Таким образом, в качестве исходного опытного факта теории следует рассматривать не уравнения типа (241), а уравнения типа (183), относящиеся к отдельным внутренним степеням свободы системы. Это существенно упрощает постановку задачи. Уравнения типа (241) приобретают смысл модифицированных (видоизмененных) уравнений состояния.

Вывод общих уравнений переноса позволяет глубоко вникнуть в суть изучаемых явлений и сделать некоторые важные заключения, имеющие принципиальное значение для дальнейшего. Идеи будущего вывода уже содержатся в рассуждениях, которые привели к простейшим уравнениям (240).

2. Вывод общих линейных уравнений переноса

Предположим, что имеется система, располагающая l связанными внутренними степенями свободы, причем для каждой из степеней свободы удовлетворяется уравнение переноса (183), которое выражает величину потока через кинетическую силу в условиях, когда все остальные $l-1$ потоков отсутствуют.

Анализ физического смысла слагаемых, входящих в полученные уравнения, позволяет сделать все необходимые выводы. Действительно, в левых частях уравнений (244) стоят значения полных потоков, т. е.

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \frac{dP_1}{dx}, \\ J_2 &= -L_{22} \frac{dP_2}{dx}, \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ J_i &= -L_{ii} \frac{dP_i}{dx}. \end{aligned} \right\} \quad (245)$$

Рассмотрим теперь физический смысл остальных слагаемых. Предположим вначале, что все обобщенные силы, кроме первой, имеют одинаковые значения во всем объеме системы. Тогда от уравнений (244) останется только одно первое выражение, причем его первое слагаемое правой части (исключая коэффициент L_{11}) равно градиенту силы P_1 в условиях, когда все остальные заряды постоянны (и остальные потоки равны нулю). Обозначим этот градиент силы через X_1 . Аналогичным образом при отсутствии всех потоков (кроме второго) и постоянстве всех зарядов (кроме второго), второе слагаемое правой части второго уравнения (исключая коэффициент L_{22}) даст градиент силы P_2 , который можно обозначить через X_2 . То же самое можно сказать о третьем уравнении и т. д. Получаем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial P_1}{\partial e_1} \cdot \frac{de_1}{dx} &= -X_1, \\ \frac{\partial P_2}{\partial e_2} \cdot \frac{de_2}{dx} &= -X_2, \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \frac{\partial P_i}{\partial e_i} \cdot \frac{de_i}{dx} &= -X_i. \end{aligned} \right\} \quad (246)$$

Отсюда можно найти производные обобщенных зарядов по координате:

$$\left. \begin{aligned} \frac{de_1}{dx} &= - \frac{X_1}{\frac{\partial P_1}{\partial e_1}}, \\ \frac{de_2}{dx} &= - \frac{X_2}{\frac{\partial P_2}{\partial e_2}}, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{de_l}{dx} &= - \frac{X_l}{\frac{\partial P_l}{\partial e_l}}. \end{aligned} \right\} \quad (247)$$

Подставив все необходимые величины в уравнения (244) и приняв обозначения:
для первой строчки

$$\left. \begin{aligned} L_{11} &= L_{11}, \\ L_{12} &= L_{11} \frac{\frac{\partial P_1}{\partial e_2}}{\frac{\partial P_2}{\partial e_2}}, \\ &\dots \dots \dots \\ L_{1l} &= L_{11} \frac{\frac{\partial P_1}{\partial e_l}}{\frac{\partial P_l}{\partial e_l}}, \end{aligned} \right\} \quad (248)$$

для второй строчки

$$\left. \begin{aligned} L_{21} &= L_{22} \frac{\frac{\partial P_2}{\partial e_1}}{\frac{\partial P_1}{\partial e_1}}; \\ L_{22} &= L_{22}; \\ &\dots \dots \dots \\ L_{2l} &= L_{22} \frac{\frac{\partial P_2}{\partial e_l}}{\frac{\partial P_l}{\partial e_l}} \end{aligned} \right\} \quad (249)$$

и для последней строчки

$$\left. \begin{aligned} L_{11} &= L_{11} \frac{\frac{\partial P_1}{\partial e_1}}{\frac{\partial P_1}{\partial e_1}} ; \\ L_{12} &= L_{11} \frac{\frac{\partial P_1}{\partial e_2}}{\frac{\partial P_2}{\partial e_2}} , \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \\ L_{1l} &= L_{1l} \end{aligned} \right\} \quad (250)$$

окончательно будем иметь

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + \dots + L_{1l} X_l ; \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + \dots + L_{2l} X_l ; \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \\ J_l &= L_{l1} X_1 + L_{l2} X_2 + \dots + L_{ll} X_l . \end{aligned} \right\} \quad (251)$$

Это есть *совокупность линейных уравнений переноса*, так как каждый поток J является линейной функцией всех кинетических сил X .

Сокращенно уравнения (251) обычно записываются в виде

$$J_i = \sum_l L_{il} X_l. \quad (252)$$

Эта форма записи эквивалентна прежней.

3. Кинетические уравнения состояния

Линейные уравнения переноса (251) отражают зависимость любого данного потока от всех остальных потоков (кинетических сил). Причина этой зависимости, как теперь ясно, заключается в тех связях, которыми располагают внутренние степени свободы данной системы.

Уравнения (251) получены из уравнений состояния (36). Поэтому их можно назвать также *кинетическими уравнениями состояния* (в отличие от обычных, статических, уравнений состояния).

Связи, содержащиеся в кинетических уравнениях состояния, очень напоминают связи, имеющиеся в статических урав-

нениях состояния. Любой данный поток является однозначной функцией всех кинетических сил одновременно, т. е.

$$J_i = f(X_1; X_2; \dots; X_l). \quad (253)$$

Это соотношение похоже на статическое уравнение состояния (36). Поэтому его можно назвать *общим кинетическим уравнением состояния* для системы с l связанными внутренними степенями свободы. В общем случае связь между потоками и силами может быть нелинейной.

4. Число уравнений состояния (переноса)

Из формул (251) — (253) видно, что *общее количество кинетических уравнений состояния (переноса) должно быть равно числу l связанных внутренних степеней свободы системы*. Этот вывод имеет принципиальное значение, так как неучет какой-либо из степеней свободы может привести к неправильным заключениям о характере взаимного влияния различных потоков. Такая же картина наблюдалась в термостатике, когда в уравнениях состояния опускались отдельные обобщенные заряды. Ниже (§ 56) к этому вопросу придется еще вернуться.

В кинетических уравнениях состояния имеется всего $2l$ переменных. Путем исключения отдельных переменных эти уравнения можно привести к виду

$$F(X_i; J_1; J_2; \dots; J_l) = 0. \quad (254)$$

Уравнение (254) напоминает общее статическое уравнение состояния (37).

5. Анализ линейных уравнений переноса

Соотношения (245) — (250) раскрывают физический смысл отдельных слагаемых, входящих в уравнения переноса. В частности, формулы (246) уточняют понятие кинетической силы, входящей в уравнение переноса (183). Формулы (248) — (250) определяют конкретный смысл коэффициентов в уравнениях переноса.

Особое внимание привлекают к себе так называемые *перекрестные коэффициенты* L_{12} и L_{21} , L_{13} и L_{31} и т. д., которые отражают взаимное влияние любой пары конкретных потоков. Для этих коэффициентов характерна очень симметричная форма аналитического определения их через параметры и функции состояния, относящиеся к двум рассматриваемым потокам. Причиной такой симметрии является симметричный характер взаимного влияния потоков и, как следствие, — равенство значений перекрестных коэффициентов.

В предыдущем параграфе указывалось, что применительно к процессам теплопроводности в анизотропных кристаллах перекрестные коэффициенты равны между собой. Из анализа уравнений состояния можно также вывести некоторые заключения о равенстве между собой перекрестных коэффициентов. Причем для этого нет надобности обращаться к каким бы то ни было микрофизическим моделям вещества. Однако этот вопрос сравнительно сложен и в данной книге не рассматривается (он публикуется отдельно).

Ниже заключение о равенстве между собой перекрестных коэффициентов делается на основе теории, развитой Онзагером.

6. Соотношения взаимности Онзагера

Л. Онзагером был сформулирован *принцип микроскопической обратимости* (этот принцип обсуждается в конце параграфа). С его помощью методами статистической механики было установлено, что для линейных уравнений переноса (251) справедливы следующие соотношения:

$$L_{il} = L_{li}. \quad (255)$$

Эти равенства, являющиеся обобщением известных соотношений (242) на различные явления, называются *соотношениями взаимности Онзагера*.

В частном случае для трех потоков из формулы (255) получаются соотношения (242). При двух потоках — формула (240) — должно быть справедливо равенство

$$L_{12} = L_{21} \quad (256)$$

и т. д.

Соотношениями взаимности утверждается равенство перекрестных коэффициентов, которые определяют взаимное влияние потоков. Для иллюстрации количественной стороны взаимного влияния различных потоков продифференцируем линейные уравнения переноса (240): первое по $\mathbf{X}_2$ при постоянной кинетической силе $\mathbf{X}_1$ и второе по $\mathbf{X}_1$ при постоянной кинетической силе $\mathbf{X}_2$. Имеем

$$\left(\frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial \mathbf{X}_2} \right)_{\mathbf{X}_1} = L_{12}$$

и

$$\left(\frac{\partial \mathbf{J}_2}{\partial \mathbf{X}_1} \right)_{\mathbf{X}_2} = L_{21}.$$

Отсюда на основе соотношений взаимности (256) получаем

$$\left(\frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial \mathbf{X}_2} \right)_{\mathbf{X}_1} = \left(\frac{\partial \mathbf{J}_2}{\partial \mathbf{X}_1} \right)_{\mathbf{X}_2}.$$

Приращение потока обобщенного заряда, отнесенное к единице приращения кинетической силы X_2 (градиент температуры T), равно приращению потока термического заряда (энтропии), отнесенному к единице приращения кинетической силы X_1 (градиент обобщенной силы P).

В случае распространения термического заряда в анизотропном кристалле из соотношений взаимности следует, что градиент температуры в 1° на 1 м вдоль оси x вызывает такой же поток термического заряда в направлении оси y , какой температурный градиент в 1° на 1 м вдоль оси y вызывает в направлении оси x .

Применив соотношения взаимности (256) к линейным уравнениям переноса (240), получим

$$\frac{L}{\chi} = \left(\frac{T}{P} \right)^2. \quad (257)$$

Отношение коэффициента проводимости L для данного заряда к коэффициенту термопроводности χ пропорционально квадрату отношения абсолютной температуры к обобщенной силе.

Эта формула требует экспериментального подтверждения.

7. Суммарная скорость возникновения теплоты диссипации

Если проводник обладает l связанными внутренними степенями свободы и в нем имеется l потоков, то суммарная скорость возникновения теплоты диссипации определяется выражением

$$T\sigma = \sum_l JX. \quad (258)$$

Суммарная скорость возникновения теплоты диссипации равна сумме отдельных скоростей для всех l потоков. Отдельные скорости вычисляются по формуле (200).

8. Выбор потоков и кинетических сил

Согласно теории Онзагера, соотношения взаимности (255) удовлетворяются в том случае, если соблюдаются следующие два условия.

Во-первых, необходимо быть уверенным, что потоки в проводнике описываются линейными уравнениями переноса (251). Такая уверенность приобретается на основе обращения к опытным данным. Из предыдущего ясно, что нет надобности проверять на опыте уравнения (251). Достаточно лишь убедиться в справедливости уравнения (183) для каждой связанной внутренней степени свободы системы в отдельности.

Во-вторых, выбор потоков J и кинетических сил X надо подчинить требованию, согласно которому произведение потока на силу должно быть равно скорости возникновения теплоты

диссипации, т. е. потоки и силы должны выбираться из равенства (200) или (258).

Следует заметить, что такой выбор потоков $\mathbf{J}$ и кинетических сил $\mathbf{X}$ является довольно свободным (не очень обременительным). Это объясняется тем, что в качестве потока и кинетической силы $\mathbf{X}$ совершенно не обязательно рассматривать поток обобщенного заряда и градиент обобщенной силы. Важно лишь, чтобы их произведение удовлетворяло условию (200) или (258).

Примером различного выбора потоков и кинетических сил может служить выбор этих величин в § 29 и 30 для термических явлений. В одном случае в качестве потока $\mathbf{J}$ выбран поток $\mathbf{J}_s$ термического заряда (энтропии), а в качестве кинетической силы $\mathbf{X}$ — градиент температуры — формулы (181) и (201). Во втором случае (§ 30) потоком $\mathbf{J}$ является поток $\mathbf{J}_Q$ теплоты, а кинетической силы $\mathbf{X}$ — градиент температуры, поделенный на абсолютную температуру — формулы (204) и (211). Согласно теории Онзагера, оба метода совершенно законны, так как не приводят к нарушению равенства (200) или (258).

Действительно, для потока термического заряда скорость возникновения теплоты диссипации определяется по формуле

$$T\sigma = \mathbf{J}_s \mathbf{X}_s.$$

Для потока теплоты эта скорость определяется выражением (212)

$$T\sigma = \mathbf{J}_Q \mathbf{X}_Q.$$

Выражения (201) и (212) взаимно преобразуются на основе соотношения

$$dQ = TdS.$$

Таким образом, оба метода выбора потоков и кинетических сил приводят к одному и тому же окончательному результату.

Следует отметить, что соотношению (200) или (258) удовлетворяют не только два отмеченных варианта, но и бесчисленное множество других различных вариантов выбора величин $\mathbf{J}$ и $\mathbf{X}$. Все эти варианты, согласно теории Онзагера, одинаково допустимы. Однако не все они являются естественными, т. е. не все непосредственно выражают суть процесса переноса обобщенного заряда. Тот метод выбора потоков и кинетических сил, который принят в настоящей книге (глава IX), является наиболее простым и естественным и ближе соответствует общему духу термодинамики. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

9. Рекомендуемый выбор потоков и кинетических сил

Выкристаллизовавшийся к настоящему времени аппарат термодинамики необратимых процессов грешит большой фор-

мальностью. Из-за этого физическая суть изучаемых явлений часто остается вне поля зрения. Кроме того, выбор потоков и сил из выражений (200) и (258), характеризующих скорость возникновения теплоты диссипации, лишний раз подчеркивает тот культ энтропии, который господствует в термодинамике вот уже в течение почти ста лет. Этот культ не оправдывается существом вопроса.

Нетрудно показать, что, как и в случае с линейными уравнениями переноса (251), которые выводятся из простых и понятных начальных соотношений (36) и (183), исходными основаниями для выбора потоков и сил также могут служить более простые и ясные опытные факты, чем соотношения (200) и (258). Эти опытные факты объединяются уравнением (22)

$$dU = \sum_{i=1}^{i=n} P_i dE_i$$

закона сохранения энергии. Они относятся к форме выражения работы, которая сопоставляется в уравнении (22) с изменением внутренней энергии системы. Очевидно, более простые и фундаментальные основания для выбора потоков и сил трудно себе представить.

Если обобщенная сила P_i (движущая сила процесса переноса) и обобщенный заряд E_i (объект переноса) выбраны так, что произведение силы P_i на изменение (количество перенесенного) заряда dE_i дает обобщенную работу

$$dQ_i = P_i dE_i, \quad (259)$$

которая в уравнении закона сохранения сопоставляется с изменением внутренней энергии системы, то потоком служит удельный обобщенный заряд, т. е.

$$J_i = \frac{dE_i}{dF d\tau}, \quad (260)$$

а кинетической силой — градиент обобщенной силы, т. е.

$$X_i = - \frac{dP_i}{dx}. \quad (261)$$

Докажем это положение. Для i -й внутренней степени свободы системы имеем

$$dU_i = dQ_i = P_i dE_i. \quad (262)$$

Изменение внутренней энергии единицы объема системы за единицу времени

$$\frac{dU_i}{dVd\tau} = P_i \frac{dE_i}{Fd\tau} \frac{1}{dx},$$

где

$$dV = Fdx.$$

Умножим левую и правую части этого выражения на отношение $\frac{dP_i}{P_i}$. Находим

$$\frac{dP_i}{P_i} \cdot \frac{dU_i}{dVd\tau} = \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i,$$

где поток и кинетическая сила определяются формулами (260) и (261).

Отношение $\frac{dP_i}{P_i}$ представляет собой критерий необратимости (§31), который характеризует диссипативную часть изменения внутренней энергии. Следовательно, последнее выражение можно переписать в виде,

$$T\sigma = \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i,$$

что совпадает с условием (200) Онзагера.

Рекомендуемый способ выбора потоков и кинетических сил опирается на самые важные исходные понятия термодинамики и вовсе не требует привлечения идеи о возникновении термического заряда диссипации (энтропии).

Не следует, однако, думать, что этот способ не оставляет никакой свободы для выбора потоков и кинетических сил. Такая свобода существует. Важно лишь, чтобы выбор удовлетворял выражениям (259) — (262). Примером могут служить термические явления, для которых, если в качестве объекта переноса E_i принять теплоту ($dE_i = dQ$), то для обобщенной силы P_i придется в соответствии с формулой (259) или (262) взять величину $(\ln CT)$, где C —коэффициент. Имеем

$$dQ_i = (\ln CT) dQ.$$

При этом по формулам (260) и (261) получаем

$$\mathbf{J}_Q = \frac{dE_i}{Fd\tau} = \frac{dQ}{Fd\tau}$$

и

$$\mathbf{X}_Q = -\frac{dP_i}{dx} = -\frac{d(\ln CT)}{dx} = -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx}.$$

Именно такие результаты были найдены в § 30.

Вторым примером здесь может служить химический потенциал μ для механических явлений (§ 61).

Отсюда видно, что понятия обобщенной силы P_i и обобщенного заряда E_i в уравнении закона сохранения энер-

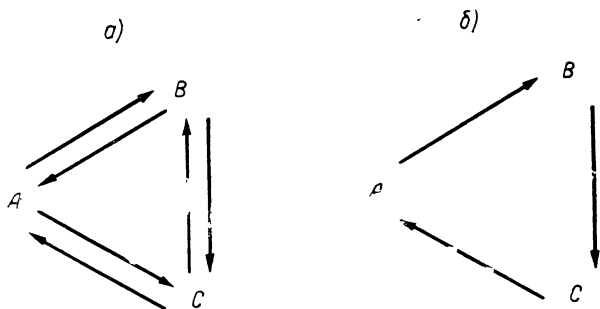
гии можно трактовать достаточно широко (не обязательно придерживаться тех опытных соотношений, которые приводятся в § 2). Однако при слишком широкой трактовке теряется простой и ясный физический смысл этих понятий. Кроме того, может не удовлетворяться основной закон переноса (183).

Рекомендуемый способ выбора потоков и кинетических сил заставляет придерживаться наиболее простых и естественных форм, которые ближе всего отвечают духу термодинамики. На целесообразность выбора потоков и кинетических сил, исходя из физической сути изучаемых явлений, обращает внимание М. Трибас.

Д. Миллер в 1956 г. предложил назвать *четвертым началом термодинамики* следующее: если потоки J_i и кинетические силы X_i выбраны из соотношения (258) и справедливы линейные уравнения переноса (251), то соблюдаются равенства (255). Теперь ясно, что потоки J_i и кинетические силы X_i можно выбирать из уравнений (22), (260) и (261) и что не обязательно проверять правильность самих линейных уравнений переноса (251). Достаточно лишь убедиться в справедливости простейших зависимостей типа (183) для каждой связанной внутренней степени свободы системы в отдельности.

10. Принцип микроскопической обратимости

Как уже отмечалось, для доказательства справедливости соотношений (255) Онзагером был сформулирован принцип микроскопической обратимости. Физический смысл этого принципа заключается в следующем (формулировка Толмена): *в условиях равновесия любой молекулярный процесс и процесс, обратный данному, протекает в среднем с одинаковой скоростью.*



Фиг. 43. Равновесие химических реакций изображается циклом *а*, но не циклом *б*.

Онзагер заметил, что в химии при доказательстве детального равновесия химических реакций фактически пользуются аналогичным принципом. В условиях равновесия системы, если имеется несколько независимых реакций, то считается, что переход от *A* к *B* осуществляется так же часто, как и пе-

переход от B к A ; переход от B к C происходит так же часто, как и от C к B и т. д. (фиг. 43 а). Иными словами, каждая отдельная реакция оказывается уравновешенной сама собой. Поэтому нельзя считать, что равновесие есть следствие кругового перехода от A к B , от B к C и от C к A (фиг. 43 б). Принцип детального равновесия химических реакций был обобщен и распространен Онзагером на другие молекулярные процессы.

Как видим, согласно принципу микроскопической обратимости, существует симметрия между взаимным влиянием различных потоков (переходы от A к B и от B к A ; влияние потока J_1 на поток J_2 и потока J_2 на поток J_1 и т. д. в анизотропном кристалле и т. п.). Эта симметрия нашла свое количественное выражение в соотношениях взаимности Онзагера.

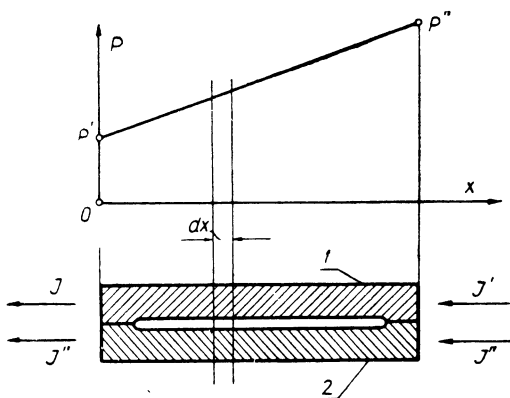
ДВОЙНАЯ СТАЦИОНАРНАЯ ЦЕПЬ СИСТЕМ

§ 43. ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ПАРА С ОДНОЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ

1. Схема термокинетической пары

Предположим, что имеются два родственных проводника (родственные системы изготавливаются из различных материалов, обладающих одинаковыми внутренними степенями свободы) с одной внутренней степенью свободы. Соединим проводники в двойную цепь и создадим на концах цепи (между местами спаев) разность значений обобщенной силы (фиг. 44)

$$\Delta P = P'' - P'.$$



Фиг. 44. Схема замкнутой пары родственных проводников.

Проводники макрофизически однородны, их сечения постоянны вдоль оси, режим стационарный. В этих условиях распределение обобщенной силы вдоль обоих проводников отвечает закону прямой линии.

2. Суммарный поток заряда

В рассматриваемых условиях вдоль проводников 1 и 2 переносится обобщенный заряд E . Поток в проводнике 1 равен J' ,

в проводнике 2 — J'' . Суммарный поток J , проходящий вдоль обоих проводников,

$$J = J' = J''.$$

Величины J' и J'' не зависят друг от друга и определяются по формулам главы IX.

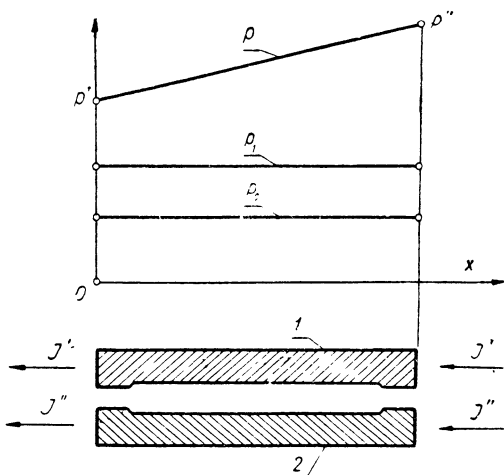
Между проводниками, в местах спаев, никакого переноса заряда не наблюдается, так как в направлении, перпендикулярном к оси x , обобщенная сила имеет одинаковые значения в обоих проводниках.

Каждый из проводников и вся замкнутая цепь в целом представляют собой неравновесную систему. Если выделить в проводниках достаточно малый участок $d x$ так, чтобы соблюдалось условие равновесности (23), то этот участок можно будет рассматривать как квазиравновесную систему и применять к ней уравнения состояния. При этом оба проводника будут представлять собой цепь из таких квазиравновесных стационарных систем.

§ 44. ПАРА С ДВУМЯ ВНУТРЕННИМИ СВОБОДАМИ

1. Описание разомкнутой пары

Пусть родственные проводники обладают двумя связанными внутренними степенями свободы. Расчленим мысленно пару на два одинарных проводника (фиг. 45). В каждом из



Фиг. 45. Схема разомкнутой пары.

одинарных проводников на стационарном режиме распределение первой обобщенной силы P (сопряженной с первой внутренней степенью свободы) отвечает уравнению прямой линии.

При этом в проводниках возникают все те эффекты, которые были рассмотрены в § 37 (стационарный концентрационный эффект и стационарный эффект смещения силы).

Поля второй обобщенной силы (сопряженной со второй внутренней степенью свободы) являются однородными в обоих проводниках. В общем случае значения второй обобщенной силы в первом (P_1) и во втором (P_2) проводниках не равны между собой (фиг. 45).

2. Эффекты, возникающие при замыкании пары

После замыкания одинарных проводников происходит перетекание второго заряда из одного проводника в другой под действием имеющейся разности $P_1 - P_2$ (фиг. 45) второй обобщенной силы. Это перетекание вызывает изменение объемной плотности второго заряда в обоих проводниках (того распределения плотности, которое диктуется стационарным концентрационным эффектом). В результате, в соответствии с уравнением состояния, вдоль проводников изменяются значения второй обобщенной силы, причем это изменение неодинаково вдоль оси x . В направлении x возникают градиенты второй силы и это приводит к появлению *эффекта циркуляции обобщенного заряда*.

В условиях стационарного режима эффекты перераспределения второго заряда между проводниками и изменения второй обобщенной силы пропадают. Устанавливаются определенные постоянные градиенты второй обобщенной силы и определенный постоянный циркуляционный поток второго обобщенного заряда. Причиной циркуляции этого потока, как непосредственно ясно, является непрерывное восстановление в проводниках утраченного равновесного распределения объемной плотности второго обобщенного заряда (стационарный концентрационный эффект в одиночном проводнике).

При наличии циркуляционного эффекта появляется целый ряд других эффектов, которые непосредственно с ним связаны. Прежде всего у спаев (в местах контакта проводников) образуются скачки значений второй обобщенной силы (*эффект контактной разности обобщенной силы*). Благодаря эффекту контактной разности вдоль проводников поддерживаются необходимые градиенты второй обобщенной силы, обеспечивающие циркуляцию второго заряда.

Перетекание второго заряда через места спаев сопровождается совершением дополнительной работы dQ_2 , которая равна произведению величины контактной разности δP_2 обобщенной силы на количество dE_2 заряда, протекающего за единицу времени, т. е.

$$dQ_2 = \delta P_2 dE_2.$$

На величину этой работы непрерывно увеличивается или уменьшается внутренняя энергия спаев — *эффект контактной работы*.

И, наконец, опыт показывает, что вдоль проводников имеется еще четвертый эффект, который обусловлен «преодолением» вторым зарядом градиента первой обобщенной силы. В результате на всей длине проводников совершается дополнительная (положительная или отрицательная) работа, которая должна учитываться в общем балансе при определении внутренней энергии системы (*линейный эффект*).

Все перечисленные эффекты являются обратимыми в двух отношениях: во-первых, при изменении направления главного (первого) потока они меняют также свое направление; во-вторых, любой из двух обобщенных зарядов можно считать первым (первая связанная внутренняя степень свободы создает по отношению ко второй степени свободы все те эффекты, которые вторая степень свободы может создать в отношении первой).

3. Коэффициент полезного действия процесса превращения

При двух связанных внутренних степенях свободы в цепи из двух проводников в условиях стационарного режима возникает большое число различных эффектов. Главным из них следует считать эффект циркуляции второго обобщенного заряда. Благодаря этому эффекту в цепи непрерывно превращается одна форма движения материи в другую.

Степень совершенства этого процесса превращения можно оценить с помощью коэффициента полезного действия, в котором полезная работа dQ_2 (обусловленная циркуляцией второго заряда) отнесена ко всей затраченной работе dQ_1 (вызывающей перенос первого обобщенного заряда). Имеем

$$\gamma_1 = \frac{dQ_2}{dQ_1} = \frac{\delta P_2 dE_2}{P_1 dE_1},$$

или

$$\gamma_1 = \frac{\delta P_2 J_2}{P_1 J_1}, \quad (263)$$

где J_2 — поток второго заряда,

$$J_2 = \frac{dE_2}{Fd\tau};$$

J_1 — поток первого заряда;

$$J_1 = \frac{dE_1}{Fd\tau};$$

F — площадь сечения проводников;

τ — время.

Опыт показывает, что, например, при взаимных превращениях термической и электрической форм движения у обычных проводников коэффициент полезного действия получается незначительным, порядка нескольких процентов. Однако описанные процессы превращения подкупают своей исключительной простотой применяемых устройств. В соответствующих устройствах нет никаких движущихся частей и т. п., причем термическая форма движения непосредственно превращается в нужную электрическую. В настоящее время описанные процессы находят применение в установках небольшой мощности. Непрерывно ведутся работы по увеличению коэффициента полезного действия устройств.

§ 45. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ

1. Температуры спаев не одинаковы

Элементарный количественный анализ стационарного состояния двойной цепи можно выполнить непосредственно с помощью уравнений состояния, написанных для квазиравновесных систем, на которые мысленно разбиваются проводники. Для конкретности предположим, что состояние квазиравновесных систем описывается термическим уравнением (79).

Если температуры спаев не одинаковы, то для двух квазиравновесных систем (левой и правой), охватывающих каждая соответствующий спай цепи, можно написать следующие уравнения состояния (фиг. 46):

для первого спаев

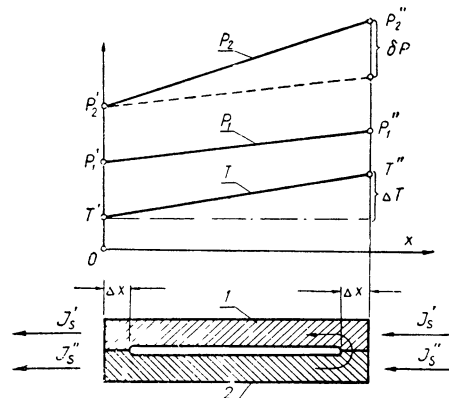
$$P'_1 = B_1 e'_{v_1} T'$$

и

$$P'_2 = B_2 e'_{v_2} T',$$

для второго спаев

$$P''_1 = B_1 e''_{v_1} T''$$



Фиг. 46. Замкнутая пара, температуры спаев не одинаковы.

и

$$P''_2 = B_2 e''_{v_2} T''.$$

Проводники 1 и 2 у спаев имеют, вообще говоря, различные значения обобщенной силы. При температуре T' разность значений обобщенной силы

$$\delta P' = P'_2 - P'_1,$$

а при температуре T''

$$\delta P'' = P_2'' - P_1''.$$

Под действием этих разностей обобщенный заряд перетекает через спай из одного проводника в другой (на фиг. 46 — из второго в первый); причем разности $\delta P'$ и $\delta P''$ не одинаковы, поэтому суммарный эффект переноса таков, что происходит непрерывная циркуляция обобщенного заряда под действием движущей силы

$$\delta P = \delta P'' - \delta P'.$$

Подставив сюда значения соответствующих величин из уравнений состояния, будем иметь

$$\delta P = T'' (B_2 e_{v2}'' - B_1 e_{v1}'') - T' (B_2 e_{v2}' - B_1 e_{v1}').$$

Если принять, что объемная плотность заряда одинакова во всем объеме проводника (т. е. $e_{v2}'' = e_{v2}' = e_{v2}$ и $e_{v1}'' = e_{v1}' = e_{v1}$), то получим

$$\delta P = \Delta T (B_2 e_{v2} - B_1 e_{v1}), \quad (264)$$

где ΔT — разность температур спаев,

$$\Delta T = T'' - T'.$$

На поверхности контакта двух проводников возникает движущая сила δP (эффект контактной разности), пропорциональная разности температур ΔT между горячим и холодным спаями.

Полученное выражение можно переписать следующим образом:

$$\delta P = K' \Delta T, \quad (265)$$

где K' — коэффициент пропорциональности.

В соответствии с уравнениями состояния

$$K' = \frac{\delta P'}{T'} = \frac{\delta P''}{T''}.$$

Обратим внимание на то, что как один, так и другой спай имеют различные значения обобщенной силы (фиг. 46). Возникающий градиент обобщенной силы связан с вызывающим его градиентом температуры соотношением

$$\frac{\delta P}{\Delta x} = K' \frac{\Delta T}{\Delta x},$$

полученным из формулы (265).

Градиенты пропорциональны соответствующим потокам

$$J'_E = -L \frac{\delta P}{\Delta x}$$

и

$$J'_S = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

или

$$J'_Q = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} ,$$

где L — проводимость по отношению к заряду E ;

χ — коэффициент термопроводности (§ 27);

λ — коэффициент теплопроводности (§ 30).

Поэтому можно записать

$$J'_E = K'_S J'_S , \quad (266)$$

или

$$J'_E = K'_Q J'_Q , \quad (267)$$

где

$$K'_S = \frac{L}{\chi} K' ;$$

$$K'_Q = \frac{L}{\lambda} K' .$$

Поток J'_E обобщенного заряда пропорционален потоку J'_S вызвавшего его термического заряда или потоку J'_Q теплоты.

Как видим, под действием разности δP непрерывно циркулирует обобщенный заряд в замкнутой цепи. В данном случае термическая форма движения материи превращается в некоторую другую форму движения. Природа получаемой новой формы движения зависит от конкретных свойств системы (природы связанных внутренних степеней свободы).

Заметим, что неодинаковые значения температур на концах цепи можно достигнуть либо путем пропускания термического заряда вдоль двух проводников одновременно (фиг. 46), либо путем создания процесса циркуляции термического заряда по замкнутому контуру.

2. Обобщенные силы спаев не одинаковы

Предположим теперь, что обобщенные силы имеют не одинаковые значения на концах цепи (воспользуемся прежней фиг. 46, поменяв на ней местами буквы P и T). В этих условиях через проводники протекает обобщенный заряд E . Термический заряд в разомкнутой цепи распределяется в соответ-

вии со стационарным концентрационным эффектом. После замыкания цепи происходит перераспределение термического заряда.

В условиях стационарного режима возникает эффект постоянной циркуляции термического заряда, а спаи приобретают различную температуру. Рассмотрим количественную сторону этого вопроса.

Для конечных квазиравновесных систем (охватывающих спаи) можно записать следующие уравнения состояния: для первого спаи

$$P' = B_1 e'_{v1} T'_1$$

и

$$P' = B_2 e'_{v2} T'_2,$$

для второго спаи

$$P'' = B_1 e''_{v1} T''_1$$

и

$$P'' = B_2 e''_{v2} T''_2.$$

Температуры проводников 1 и 2 у спаи не одинаковы. У первого спаи разность температур

$$\delta T' = T'_2 - T'_1,$$

у второго спаи

$$\delta T'' = T''_2 - T''_1.$$

Под действием этих разностей термический заряд перетекает из одного проводника в другой. Но разности $\delta T'$ и $\delta T''$ не одинаковы, что приводит к возникновению циркуляции термического заряда по цепи. Движущей силой процесса циркуляции является разность

$$\delta T = \delta T'' - \delta T',$$

или

$$\delta T = P'' \frac{B_1 e''_{v1} - B_2 e''_{v2}}{B_1 e''_{v1} B_2 e''_{v2}} - P' \frac{B_1 e'_{v1} - B_2 e'_{v2}}{B_1 e'_{v1} B_2 e'_{v2}}.$$

При

$$e''_{v1} = e'_{v1} = e_{v1} \quad \text{и} \quad e''_{v2} = e'_{v2} = e_{v2}$$

получаем

$$\delta T = \Delta P \frac{B_1 e_{v1} - B_2 e_{v2}}{B_1 e_{v1} B_2 e_{v2}}, \quad (268)$$

где

$$\Delta P = P'' - P'.$$

Перепад температуры δT на поверхности контакта пропорционален разности значений обобщенной силы ΔP между спаями цепи.

Формулу (268) можно переписать в виде

$$\partial T = K'' \Delta P, \quad (269)$$

где K'' — коэффициент пропорциональности.

В соответствии с уравнениями состояния

$$K'' = \frac{\partial T'}{P'} = \frac{\partial T''}{P''}.$$

Связь между градиентом температуры и вызывающим его градиентом обобщенной силы находится из формулы (269). Имеем

$$\frac{\partial T}{\Delta x} = K'' \frac{\Delta P}{\Delta x}. \quad (270)$$

Градиенты пропорциональны соответствующим потокам. Запишем

$$J_S'' = K_S'' J_E'' \quad (271)$$

или

$$J_Q'' = K_Q'' J_E'', \quad (272)$$

где

$$J_S'' = -\gamma \frac{\partial T}{\Delta x}; \quad J_Q'' = -\lambda \frac{\partial T}{\Delta x};$$

$$J_E'' = -L \frac{\Delta P}{\Delta x}; \quad K_S'' = \frac{\gamma}{L} K''; \quad K_Q'' = \frac{\lambda}{L} K''.$$

И в данном случае разность значений обобщенной силы у спаев можно создать либо пропуская поток обобщенного заряда через оба проводника одновременно (фиг. 46), либо пропуская поток заряда по замкнутому контуру.

Нестрогость выполненного анализа искупается его исключительной наглядностью. Таким образом легко объясняется причина происхождения многих эффектов.

§ 46. БОЛЕЕ СТРОГАЯ ТЕОРИЯ

1. Анализ эффекта контактной работы

Для замкнутой пары, состоящей из родственных проводников с двумя связанными внутренними степенями свободы, кинетические уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} J_{E_2} &= L_{11} \frac{\partial P_2}{\Delta x} + L_{12} \frac{\Delta P_1}{\Delta x}, \\ J_{E_1} &= L_{21} \frac{\partial P_2}{\Delta x} + L_{22} \frac{\Delta P_1}{\Delta x}. \end{aligned} \right\} \quad (273)$$

Здесь потоки и кинетические силы выбраны в соответствии с главой IX, величина δP_2 равна контактной разности второй обобщенной силы, ΔP_1 — разности значений первой силы между спаями (§ 45).

Рассмотрим два случая. В первом случае поток обобщенного заряда $J_{E_2} = 0$ (один из проводников разорван). Тогда из первой формулы найдем

$$\frac{\delta P_2}{\Delta P_1} = - \frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (274)$$

Во втором случае есть потоки заряда E_2 ($\delta P_2 \neq 0$) и заряда E_1 , но разность $\Delta P_1 = 0$. Из выражений (273) имеем

$$\frac{J_{E_1}}{J_{E_2}} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = \Pi. \quad (275)$$

Секундная контактная работа, отнесенная к единице потока обобщенного заряда E_2 , равна некоторому коэффициенту Π .

На основе соотношений взаимности Онзагера

$$L_{12} = L_{21}$$

из формул (274) и (275) получаем

$$\Pi = - \frac{\delta P_2}{\Delta P_1}. \quad (276)$$

Сюда входят величины, легко измеряемые в опыте.

Если одна из внутренних степеней свободы термическая, то все предыдущие уравнения примут вид (§ 45)

$$\left. \begin{aligned} J_E &= L_{11} \frac{\delta P}{\Delta x} + L_{12} \frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x}, \\ J_Q &= L_{21} \frac{\delta P}{\Delta x} + L_{22} \frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x}, \end{aligned} \right\} \quad (277)$$

где J_Q — поток теплоты;

$$L_{11} \equiv L \quad \text{и} \quad L_{22} \equiv \lambda.$$

Из формул (274) — (276) находим

$$\frac{\delta P}{\Delta T} = - \frac{L_{12}}{L_{11}T}, \quad (278)$$

$$\frac{J_Q}{J_E} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = \Pi \quad (279)$$

и

$$\Pi = - \frac{\partial P}{\Delta T} T. \quad (280)$$

Формула (278) похожа на прежнее выражение (265), формула (279) соответствует выражению (272), причем коэффициенты Π и K_Q'' имеют идентичный смысл.

2. Анализ линейного эффекта

Течение обобщенного заряда по замкнутому контуру пары осуществляется под действием разности обобщенной силы δP_2 . Обобщенный заряд E_2 совершает работу в спаях (эффект контактной работы) и в проводниках, „преодолевая“ градиент первой обобщенной силы (линейный эффект).

Предположим, что на участке dx проводника с разностью обобщенной силы dP_1 и при наличии потока J_{E_2} работа преодоления градиента первой силы

$$dQ_2 = \sigma dP_1 J_{E_2}. \quad (281)$$

где σ — коэффициент, имеющий различные знаки в зависимости от направления градиента первой силы и второго потока.

Тогда в соответствии с законом сохранения полная секундная работа второго заряда

$$\delta P_2 J_{E_2} = (\Pi_2 - \Pi_1) J_{E_2} + (\sigma_2 - \sigma_1) \Delta P_1 J_{E_2}.$$

Это соотношение написано с использованием выражений (275) и (281) с учетом того, что заряд E_2 обходит весь контур (через два спая и два проводника).

Для бесконечно малой разности ΔP_1 применительно к линейному эффекту получаем

$$\frac{dP_2}{dP_1} = \frac{d\Pi}{dP_1} + \sigma_2 - \sigma_1. \quad (282)$$

Связь между контактными и линейными эффектами находится из формул (276) и (282). Имеем

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \frac{d\Pi}{dP_1} - \Pi. \quad (283)$$

При наличии термической внутренней степени свободы из выражений (281) — (283) будем иметь

$$dQ = \sigma dT J_E, \quad (284)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} + \tau_2 - \tau_1 \quad (285)$$

и

$$\tau_2 - \tau_1 = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T}. \quad (286)$$

Найденные формулы могут быть использованы для проверки теории, так как содержат величины, легко определяемые из опыта, и для практических расчетов. В свое время соответствующие соотношения были установлены и проверены для термоэлектрических пар.

§ 47. ПРИМЕРЫ ЯВЛЕНИЙ

1. Термоэлектрическая пара

В 1821 г. Т. Зеебек открыл *термоэлектричество* — эффект контактной разности обобщенной силы (возникновение электродвижущей силы при замыкании двух разнородных металлов с разной температурой спаев). В 1834 г. Ж. Пельтье наблюдал выделение или поглощение тепла в спаях при прохождении через них электрического тока (эффект контактной работы). В 1854 г. В. Томсон (лорд Кельвин) открыл эффект поглощения или выделения тепла проводником с током, если в проводнике был градиент температуры, не равный нулю (линейный термоэлектрический эффект). Им же была разработана первая термодинамическая теория термоэлектрической пары.

Выполненный выше анализ (§ 44—46) по существу является обобщением теории термоэлектрической пары. Поэтому, если в предыдущих формулах заменить разности δP и ΔP на $\delta\varphi$ и $\Delta\varphi$ (где φ — электрический потенциал), то эти формулы будут соответствовать термоэлектрической паре.

Например, *теплота Пельтье* J_Q (эффект контактной термической работы) и электрический ток J связаны соотношением типа (279). Получаем

$$\frac{J_Q}{J} = \Pi. \quad (287)$$

Величина Π называется *коэффициентом Пельтье*. Коэффициент Пельтье зависит от природы проводников и температуры спая. Коэффициент Π положителен (тепло должно сообщаться спаяю), если электрический ток, пропускаемый через спай, имеет то же направление, что и термоэлектрический ток.

Тепло Пельтье связано с разностями $\delta\varphi$ и ΔT формулой типа (280). Находим

$$\Pi = - \frac{\delta\varphi}{\Delta T} T. \quad (288)$$

Эта формула именуется *вторым соотношением Томсона*.

Линейный термоэлектрический эффект определяется по формуле типа (284)

$$dQ = \tau dTJ, \quad (289)$$

где τ — коэффициент Томсона.

Коэффициент Томсона положителен, если электрический ток течет в направлении возрастающей температуры. Обратному направлению электрического тока соответствует его отрицательное значение.

Линейный эффект для термоэлектрической пары находится по формуле (285):

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} + \tau_2 - \tau_1. \quad (290)$$

Это — *первое соотношение Томсона*.

Связь между контактным и линейным эффектами устанавливается непосредственно по формуле (286).

В свое время все эти соотношения были проверены экспериментально.

2. Термофльтрационная пара

Термоэлектрическая пара представляет собой классический случай двойной стационарной цепи квазиравновесных систем. Она имеет большое практическое значение и, кроме того, дает характерный пример необратимых явлений. Поэтому ее подробно изучали многие авторы.

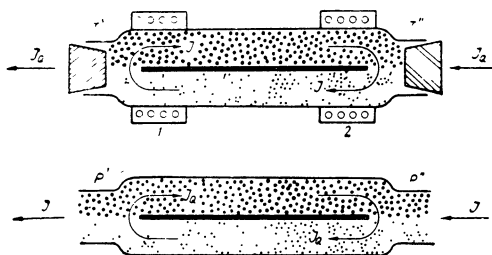
Приведенные выше обобщения (§ 44—46) позволяют создавать совершенно новые пары, обладающие различными связанными внутренними степенями свободы, и объяснять принцип их работы. Рассмотрим несколько примеров таких пар и затем сделаем необходимые обобщения. Начнем с описания *термофльтрационной пары*.

Предположим, что имеются два капиллярно-пористых или коллоидных тела, обладающих определенной влажностью. Их можно поместить в стеклянный сосуд с продольной перегородкой (фиг. 47). Первое тело должно находиться по одну сторону от перегородки, второе — по другую. В местах окончания перегородки тела соединяются между собой и образуют так называемый «спай». Если между местами спаев создать разность температур

$$\Delta T = T'' - T',$$

то в цепи возникнет циркуляционный ток жидкости, который можно наблюдать с помощью микроскопа в пространстве между нагревателем 2 и пробкой (или холодильником 1 и пробкой). Кроме циркуляционного эффекта, будут наблюдаться также все сопутствующие эффекты, описанные выше.

Отмеченное явление обратимо в двух отношениях: изменение направления потока тепла влечет за собой изменение на-



Фиг. 47. Схема термофильтрационной пары; сверху изображен циркуляционный поток жидкости ($\Delta T \neq 0$), внизу — циркуляционный поток тепла ($\Delta P \neq 0$): 1 — холодильник; 2 — нагреватель.

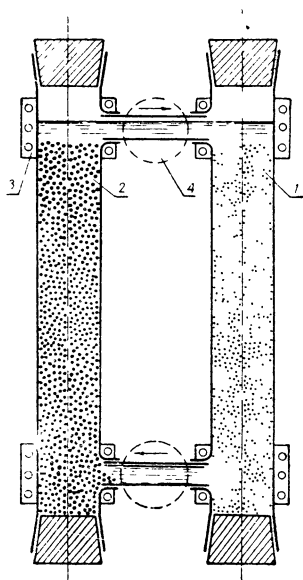
правлений всех остальных потоков; кроме того, если вместо потока тепла создать поток жидкости (фиг. 47, внизу), то возникнут соответствующие термические эффекты.

В качестве тел могут быть взяты пески с различным размером песчинок, торф, глина, бумага и тому подобные материалы. При этом в зависимости от характера (формы) связи жидкости с материалом природа обобщенной силы P может быть различной. Кроме того, в общем случае жидкость может частично переноситься также в виде пара.

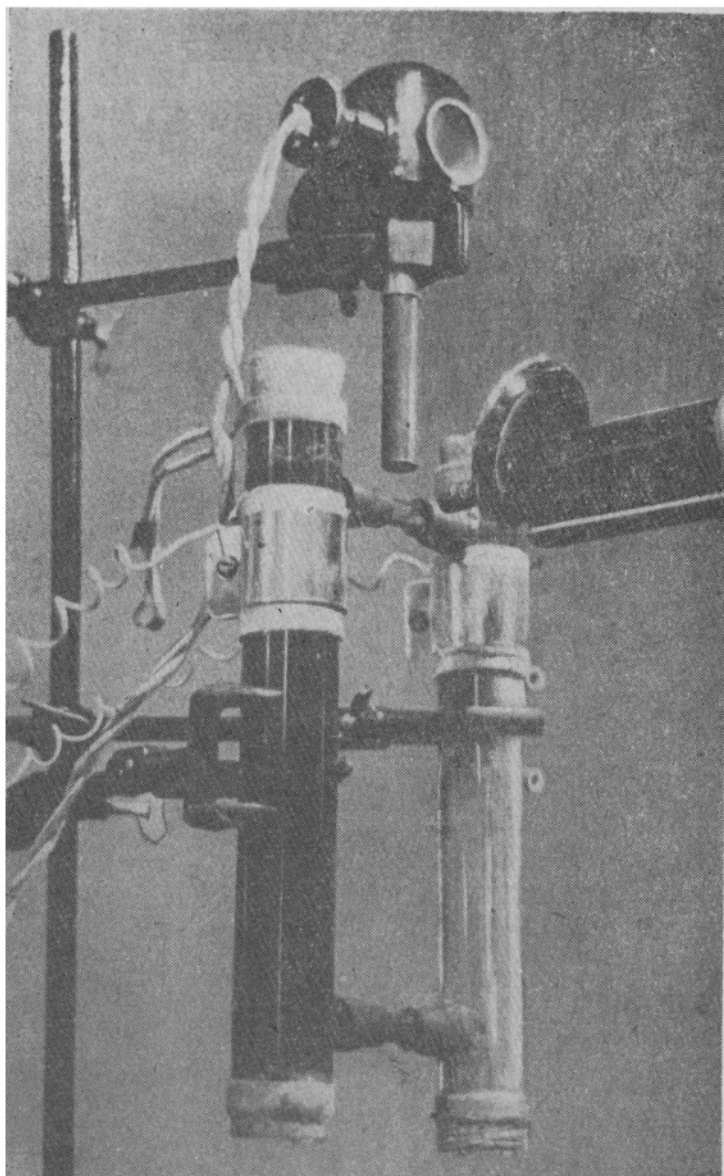
Заметим, что для создания пары вовсе не обязательно, чтобы состояние тела подчинялось уравнению (79) для идеализированных систем. Важно лишь, чтобы оба тела имели различный ход зависимости P от T .

Не обязательно также, чтобы оба «проводника» — тела касались друг друга в местах «спаев». Спаем может служить сама фильтрующаяся жидкость. Это сильно облегчает наблюдение циркуляционного эффекта.

На фиг. 48 показана соответствующая термофильтрационная пара, изготовленная из двух вертикальных стеклянных



Фиг. 48. Термофильтрационная пара: 1 — первый проводник (песок); 2 — второй проводник (торф); 3 — электрический нагреватель; 4 — зона наблюдения за потоком.



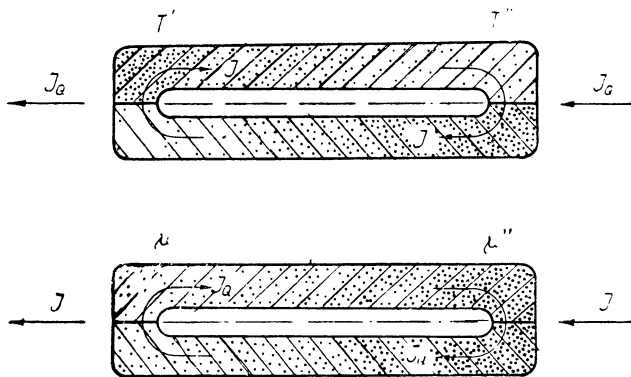
Фиг. 49. Внешний вид термофльтрационной пары с осветителем и микроскопом.

трубок, соединенных между собой двумя горизонтальными стеклянными трубками. В вертикальные трубки засыпаны проводники (песок и торф), а в горизонтальных находится фильтрующая жидкость (вода). При нагреве верхней части пары с помощью электрической спирали в цепи возникает ток жидкости. В случае пары торф — песок в горячем (верхнем) спае вода перемещается от торфа к песку.

Циркуляционный эффект наблюдается с помощью микроскопа в горизонтальных трубках, в местах, обведенных пунктиром. В проходящем или отраженном свете видны различные взвешенные частицы, которые перемещаются вместе с водой. Описанная конструкция позволяет также проектировать изображение потока на экран. Внешний вид термофильтрационной пары изображен на фиг. 49.

3. Термодиффузионная пара

Аналогичным образом может быть создана термодиффузионная пара (фиг. 50). Если пара состоит из двух различных твердых тел или жидкостей, которые могут удерживаться в соответствующих границах, то особых трудностей при наблюдении отмеченных выше эффектов возникать не должно. Если жидкости могут смешиваться или диффундировать одна



Фиг. 50. Схема термодиффузионной пары; вверху изображен циркуляционный поток растворенного вещества ($\Delta T \neq 0$), внизу — тепла ($\Delta \mu \neq 0$).

в другую, то на поверхностях контакта необходимо иметь перегородки, проницаемые для диффундирующего (растворенного) вещества и непроницаемые для жидкостей (так называемые полупроницаемые перегородки). Создание таких перегородок представляет известную сложность.

Можно устроить также термодиффузионную газовую пару. При этом перегородками, разделяющими различные газы с тяжелыми молекулами, могут служить специальные капилляр-

но-пористые и иные тела, а диффундирующим веществом — водород. Разумеется, перегородки должны пропускать водород и не пропускать тяжелые газы. Следует, однако, заметить, что факт прохождения растворенного вещества или водорода через полупроницаемые перегородки вносит некоторые новые черты в явление в целом.

Как и прежде, для работы термодиффузионной пары не обязательно соблюдение уравнения (79). Важно лишь, чтобы оба тела имели различные зависимости μ (химический потенциал) от T .

4. Термомеханическая пара

При создании термопары, в которой происходит перенос газа под действием разности давлений, возникают еще большие трудности, чем при создании жидкостной или газовой термодиффузионной пары. Это объясняется тем, что во всех предыдущих случаях обобщенный заряд по своей природе отличался от проводника, в котором он циркулировал. В случае *термомеханической пары* телом (проводником) служит сам циркулирующий газ. Поэтому трудно сконструировать такую пару, в которой различные газы свободно обменивались бы объемом и в то же время не перемешивались бы.

Применение различных газов необходимо для того, чтобы получить различные значения произведения $R\gamma$ в уравнении (67)

$$P = R\gamma T.$$

Как известно, в случае идеального газа произведение $R\gamma$ для всех газов (при одних и тех же значениях p и T) одинаково. Поэтому идеальный газ использовать для создания газовой термопары нельзя (при наличии разности температур

Фиг. 51. Схема термомеханической (газовой) пары: 1 — холодный «спай» при температуре T' ; 2 — стеклянная трубка; 3 — трубка из тонкой резины с продольными складками; 4 — перегородки для создания гидродинамического сопротивления; 5 — легкая турбинка; 6 — горячий «спай» при температуре T'' ; 7 — клапаны (краны).

ΔT не может возникнуть необходимого перепада давлений δp в местах «спаев»). Реальные же газы, вообще говоря, имеют неодинаковые значения $R\gamma$. В термопаре фактически исполь-

зается различие в отклонении свойств отдельных реальных газов от свойств идеальных газов.

Вариант термомеханической (газовой) пары приведен на фиг. 51. Две стеклянные трубки 2 заполнены газами с заметно различающимися значениями $R\gamma$ (воздух—пропилен, воздух—аммиак и т. д.). Разность давлений δp обоих газов при температуре T'' приводит к возникновению эффекта циркуляции объема (газа) и вращению легких турбинок 5. Газы между собой не смешиваются, так как находятся в отдельных независимых циркуляционных контурах. Обмен объемом между ними осуществляется свободно благодаря наличию трубок из тонкой резины. При этом давления одного газа (в стеклянном сосуде) и другого (в резиновой трубке) в любом данном сечении практически одинаковы. На пути обоих газов созданы достаточные гидродинамические сопротивления, что обеспечивает появление заметных разностей давлений вдоль трубок. Краны 7 позволяют заполнять пару нужными газами и обращать возникающие эффекты путем пропускания газов через пару.

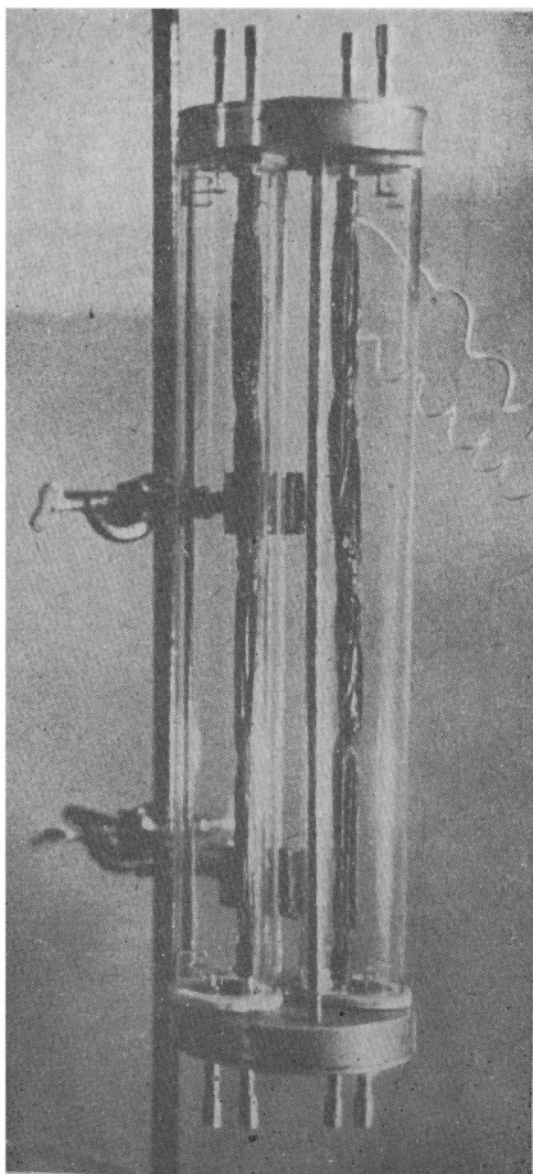
На фиг. 52 показан внешний вид газовой (термокинетической) пары. В этой паре в качестве «проводников» использованы воздух и углекислый газ.

5. Обобщение результатов

Приведенные примеры показывают, что почти во всех случаях, когда тела (проводники) располагают двумя связанными внутренними степенями свободы, можно осуществить кинетическую пару, в которой будут происходить взаимные превращения связанных форм движения материи. Для осуществления пары не обязательно, чтобы удовлетворялось простейшее уравнение состояния (79) или подобное ему уравнение. Важно лишь, чтобы у соприкасающихся тел связи между обобщенными силами и обобщенными зарядами имели некоторое количественное различие.

В известных случаях возникающие эффекты могут существенно отличаться в количественном или качественном отношении от рассмотренных выше. Все зависит от свойств изучаемых тел. Эти свойства отражены в уравнениях состояния (37) и (39). С изменением конкретного вида уравнений будут иметь место и соответствующие изменения в возникающих эффектах. Теория эффектов по-прежнему развивается на основе анализа уравнений (37) и (39).

Весьма большую сложность для теории представляют случаи, когда в зависимости от количества обобщенного заряда, содержащегося в системе (от состояния системы), изменяется природа сопряженной с зарядом силы. Примером может слу-



Фиг. 52. Внешний вид термомеханической (газовой) пары.

жить изменение природы обобщенной силы с изменением влажности капиллярно-пористого или коллоидного тела. Последнее сопровождается изменением характера (формы) связи влаги и материала тела, и это приводит к изменению природы обобщенной силы. Заметим, кстати, что влажность не является обобщенной силой в явлениях переноса влаги в капиллярно-пористых и коллоидных телах; влага служит объектом переноса, поэтому представляет собой обобщенный заряд. Подобная же картина, по-видимому, наблюдается при диффузии с изменением концентрации диффундирующего вещества (движущая сила процесса в слабых и концентрированных растворах не одинакова). Возможно, что высказанные соображения касаются также диффузии электронов. Во всяком случае, многие авторы при изучении электрических явлений пользуются различными обобщенными силами.

Если природа обобщенной силы изменяется с состоянием системы (при этом возможно также некоторое изменение свойств самого обобщенного заряда), то конкретная теория будет верной лишь в той мере, в какой справедливо соответствующее уравнение состояния, выраженное через данную обобщенную силу.

§ 48. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ

1. Три и больше связанных внутренних степени свободы

При наличии большого числа связанных внутренних степеней свободы и одного потока картина явлений заметно усложняется. Поток данного заряда должен вызывать циркуляцию всех остальных зарядов и появление сопутствующих эффектов.

Наличие нескольких потоков одновременно приводит к взаимному влиянию потоков в паре и к появлению всех остальных эффектов (циркуляция зарядов и т. д.). При этом число эффектов сильно возрастает. Их характер определяется уравнением состояния.

2. Сложная цепь систем

Проводников может быть не два, а три или больше, и из них можно составить различные цепи. Во всех этих случаях (если проводники обладают двумя связанными внутренними степенями свободы) анализ цепи осуществляется изложенным выше методом с учетом известных законов перераспределения потоков между ветвями цепи (параллельное и последовательное соединения и т. п.).

Если число связанных степеней свободы превышает два, то задача очень усложняется.

3. Неоднородный проводник

Одиночный проводник может быть макрофизически неоднородным. Например, его отдельные зоны могут различаться по химическому составу и т. п. В этих условиях создание неоднородного поля одной из обобщенных сил должно приводить к возникновению неоднородного поля второй силы и перемещению или циркуляции внутри проводника второго обобщенного заряда (если $l=2$). Этот случай представляет наибольшую сложность для теории, так как приходится иметь дело с двумерными или трехмерными полями физических величин.

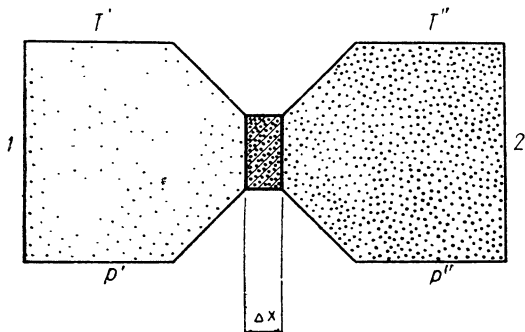
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

§ 49. ПЕРЕНОС ЗАРЯДОВ ЧЕРЕЗ БАРЬЕР

1. Описание термомеханического барьера

Предположим, что имеются два сосуда — 1 и 2, — соединенные малым (*капиллярным*) отверстием, пористой перегородкой или мембраной (фиг. 53). Отверстия и поры должны быть малыми по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул.

Сосуды заполнены газом, представляющим собой систему с двумя связанными внутренними степенями свободы — термической и механической. Капилляр, пористая перегородка или мембрана являются своеобразным *термомеханическим барьером*, затрудняющим перенос через него объема (механического заряда) и энтропии (термического заряда).



Фиг. 53. Схема сосудов, разделенных термомеханическим барьером длиной Δx .

2. Возникающие эффекты

Если отверстия и поры велики по сравнению со средней длиной свободного пробега, то создание разности температур между сосудами

$$\Delta T = T'' - T'$$

приведет к появлению концентрационного эффекта (в данном случае эффекта типа Соре), причем в условиях стационарного режима давления в обоих сосудах будут одинаковыми ($P' = P''$), а плотности газа — различными (§ 37). При создании постоянной разности давлений

$$\Delta p = p'' - p'$$

также возникнет концентрационный эффект. Система будет стремиться к выравниванию температуры в сосудах (созданию определенной разности объемной плотности термического заряда). Однако вследствие наличия заметного термического сопротивления между сосудами этот процесс может не развиться до конца и в условиях стационарного режима между сосудами появится некоторая разность температур.

Концентрационные эффекты с количественной и качественной стороны подробно рассмотрены в главе XII.

Если отверстия и поры малы по сравнению со средней длиной свободного пробега, то создаются особые условия для обмена объемом и энтропией между сосудами. Опыт показывает, что при создании постоянной разности температур

$$\Delta T = T'' - T'$$

газ стремится проходить через барьер из холодного сосуда в теплый, причем этот процесс прекращается в момент, когда между сосудами установится так называемая *термомолекулярная разность давлений*

$$\delta p = p'' - p'.$$

Очевидно, будет иметь место и обратный эффект: если создать постоянную разность давлений $\Delta p = p'' - p'$, то между сосудами возникнет перепад температур $\delta T = T'' - T'$, но обмена термическим зарядом не будет. Если при этом поддерживать температуры одинаковыми ($T' = T''$), то между сосудами потечет термический заряд (так называемый *термомеханический эффект*).

3. Теория эффектов

Эффект возникновения термомолекулярной разности давлений изучен достаточно подробно теоретически (различными методами) и экспериментально. Поэтому целесообразно для сравнения приложить кинетическую теорию именно к анализу данного эффекта.

В соответствии с принятым в настоящей книге методом, напишем кинетические уравнения состояния (линейные уравнения переноса) применительно к термической и механической внутренним степеням свободы газа с использованием потоков и кинетических сил, которые рассмотрены в главе IX. Имеем

$$\left. \begin{aligned} J_v &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2; \\ J_s &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \end{aligned} \right\} \quad (291)$$

где J_v — поток объема;
 J_s — поток энтропии;

$$\begin{aligned} L_{11} &= \xi; \quad L_{22} = \chi; \\ X_1 &= -\frac{\partial p}{\Delta x}; \quad X_2 = -\frac{\Delta T}{\Delta x}. \end{aligned}$$

Предположим, что процесс течения между сосудами изотермический ($\Delta T = 0$). Тогда из уравнений (291) найдем

$$J_s^T = \frac{L_{21}}{L_{11}} J_v^T$$

или

$$S_v^* = \frac{J_s^T}{J_v^T} = \frac{L_{21}}{L_{11}}. \quad (292)$$

Индекс T сверху означает, что рассматриваются изотермические потоки. Величина S_v^* представляет собой удельный поток энтропии, отнесенный к единице потока объема газа (при $\Delta T = 0$). Она определяет количественную сторону термомеханического эффекта. Коэффициент S_v^* напоминает коэффициент Π в формуле (275) или коэффициент Пельтье в теории термоэлектрической пары (§ 47).

В условиях стационарного режима устанавливается термомолекулярная разность давлений ∂p . При этом поток объема отсутствует ($J_v = 0$). Из первого уравнения системы (291) находим

$$\frac{\partial p}{\Delta T} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (293)$$

На основе соотношения взаимности Онзагера

$$L_{12} = L_{21}$$

из двух последних формул получаем

$$\frac{\partial p}{\Delta T} = -S_v^*. \quad (294)$$

Отношение термомолекулярной разности давлений к вызывающей ее разности температур равно удельному потоку энтропии.

Величина S_v^* отнесена к потоку объема. Поток объема и поток массы газа связаны соотношением (§ 27)

$$J_G^T = \gamma J_v^T.$$

где γ — удельный вес газа.

Следовательно,

$$S_v^* = \frac{J_s^T}{J_v^T} = \frac{J_s^T}{J_G^T} \gamma = S_G^* \gamma,$$

где

$$S_G^* = \frac{J_s^T}{J_G^T}.$$

В результате будем иметь

$$\frac{\partial p}{\Delta T} = - \frac{S_G^*}{v}, \quad (295)$$

где v — удельный объем газа $\left(v = \frac{1}{\gamma} \right)$.

Величину S_G^* , отнесенную к единице потока массы, называют „*энтропией переноса*“. Энтропия переноса может быть выражена через „*теплоту переноса*“:

$$Q_G^* = TS_G^*$$

и

$$\frac{\partial p}{\Delta T} = - \frac{Q_G^*}{vT}. \quad (296)$$

Это — хорошо известное соотношение, определяющее количественную сторону переноса термического заряда и объема через барьер. Заметим, что оно напоминает формулу (280) или второе соотношение Томсона (288) для термоэлектрической пары.

Коэффициенты L_{11} и L_{22} в формулах (291) имеют простой и ясный физический смысл. Перекрестные коэффициенты L_{12} и L_{21} могут быть найдены из соотношений (292) и (293). Имеем

$$L_{12} = L_{21} = \xi S_v^* = \xi \frac{Q_G^*}{vT} = - \xi \frac{\partial p}{\Delta T}. \quad (297)$$

Все величины, входящие в правые части этих формул, находятся из опыта.

4. Случай термической эффузии

Процесс молекулярного переноса газа в микрокапиллярах (когда размер капилляра меньше средней длины свободного пробега молекулы) называется *эффузией*, или *кнудсеновским течением*. При эффузии молекулы двигаются не сплошной струей, а независимо друг от друга. Сталкиваясь со стенками капилляра, они приходят в тепловое равновесие с барьером.

Прохождение газа через пористый барьер сопровождается

выделением тепла перед барьером и поглощением тепла на выходе из него (эффект, экспериментально установленный Дюфором). Согласно Веберу, молекулярно-кинетическая теория для тепла переноса дает следующую величину:

$$Q_G^* = -\frac{1}{2} RT, \quad (298)$$

где R — газовая постоянная.

Из формул (67), (296) и (298) находим (берем бесконечно малую разность температуры)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{2T} \quad (299)$$

или после интегрирования

$$\frac{p'}{p''} = \sqrt{\frac{T'}{T''}}. \quad (300)$$

Коэффициенты

$$L_{12} = L_{21} = -\xi \frac{p}{2T}. \quad (301)$$

Соотношение (300) было экспериментально проверено Кнудсеном и другими авторами. Тем самым были подтверждены выводы теории.

§ 50. ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

1. Описание системы

Предположим, что два сосуда по-прежнему разделены термомеханическим барьером с отверстиями, величина которых мала в сравнении со средней длиной свободного пробега молекул (фиг. 53). Только теперь сосуда заполнены смесью из двух не реагирующих между собой компонентов. Температура обоих компонентов одинакова в каждом из сосудов, а их парциальные давления в общем случае различны.

2. Описание эффектов

Если между сосудами создать постоянную разность температур

$$\Delta T = T'' - T'$$

или разность давлений

$$\Delta p = p'' - p',$$

то возникнут все эффекты, рассмотренные в § 49. В отличие от предыдущего случая теперь эти эффекты

будут касаться каждого из компонентов в отдельности и всей смеси в целом. Причем компоненты будут реагировать на разности ΔT и Δp не одинаково, что вызовет *эффект разделения компонентов* (изменятся их концентрации в обоих сосудах).

3. Теория термомолекулярного эффекта

Будем поддерживать температуры T' и T'' сосудов на постоянных уровнях так, что разность

$$\Delta T = T'' - T'$$

не равна нулю. В условиях стационарного режима между сосудами установится постоянная разность давлений

$$\delta p = p'' - p'$$

(термомолекулярный эффект).

При этом будет иметь место поток энтропии через барьер, а поток объема первого и второго компонентов прекратится. Необходимо выразить разность δp через ΔT и другие известные величины.

Заметим, что разность δp складывается из разностей парциальных давлений для обоих компонентов. Запишем

$$\delta p = p'' - p' = \delta p_1 + \delta p_2, \quad (302)$$

где

$$p' = p'_1 + p'_2; \quad p'' = p''_1 + p''_2;$$

$$\delta p_1 = p''_1 - p'_1; \quad \delta p_2 = p''_2 - p'_2;$$

p'_1 и p'_2 — парциальные давления первого и второго компонентов в первом сосуде:

p''_1 и p''_2 — то же, во втором сосуде.

Напишем линейные уравнения переноса (кинетические уравнения состояния) для трех потоков. Первые два уравнения относятся к объемам первого и второго компонентов, а третье — к термическому заряду (энтропии). Имеем

$$\left. \begin{aligned} J_{1v} &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + L_{13} X_3; \\ J_{2v} &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + L_{23} X_3; \\ J_s &= L_{31} X_1 + L_{32} X_2 + L_{33} X_3, \end{aligned} \right\} \quad (303)$$

где

$$X_1 = -\frac{\delta p_1}{\Delta x}; \quad X_2 = -\frac{\delta p_2}{\Delta x}; \quad X_3 = -\frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (304)$$

Потоки и кинетические силы выбраны в соответствии с положениями, высказанными в главе IX.

Соотношения взаимности Онзагера имеют вид

$$L_{12} = L_{21}; \quad L_{13} = L_{31}; \quad L_{23} = L_{32}.$$

Применим уравнения (303) к стационарному состоянию системы, когда потоки $\mathbf{J}_{1v} = 0$ и $\mathbf{J}_{2v} = 0$. Имеем

$$-L_{11} \frac{\delta p_1}{\Delta x} - L_{12} \frac{\delta p_2}{\Delta x} - L_{13} \frac{\Delta T}{\Delta x} = 0$$

и

$$L_{21} \frac{\delta p_1}{\Delta x} - L_{22} \frac{\delta p_2}{\Delta x} - L_{23} \frac{\Delta T}{\Delta x} = 0,$$

откуда

$$\frac{\delta p_1}{\Delta T} = \frac{L_{12} L_{23} - L_{22} L_{13}}{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}, \quad (305)$$

$$\frac{\delta p_2}{\Delta T} = \frac{L_{13} L_{21} - L_{11} L_{23}}{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}} \quad (306)$$

и

$$\frac{\delta p}{\Delta T} = \frac{L_{12} L_{23} - L_{22} L_{13} + L_{13} L_{21} - L_{11} L_{23}}{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}. \quad (307)$$

Рассмотрим теперь режим, когда $\Delta T = 0$ (изотермический процесс) и нет второго потока ($\mathbf{J}_{2v} = 0$). При этом уравнения (303) приобретают вид:

$$\mathbf{J}_{1v}^T = -L_{11} \frac{\delta p_1}{\Delta x} - L_{12} \frac{\delta p_2}{\Delta x};$$

$$0 = -L_{21} \frac{\delta p_1}{\Delta x} - L_{22} \frac{\delta p_2}{\Delta x};$$

$$\mathbf{J}_S^T = -L_{31} \frac{\delta p_1}{\Delta x} - L_{32} \frac{\delta p_2}{\Delta x}.$$

Из первого и третьего уравнений находим

$$\frac{\mathbf{J}_S^T}{\mathbf{J}_{1v}^T} = S_{1v}^* = \frac{L_{31} \delta p_1 + L_{32} \delta p_2}{L_{11} \delta p_1 + L_{12} \delta p_2}.$$

Подставив сюда разность давлений из второго уравнения, получим

$$S_{1v}^* = \frac{L_{22} L_{31} - L_{21} L_{32}}{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}. \quad (308)$$

Аналогичным образом при $\Delta T = 0$ и $\mathbf{J}_{1v} = 0$ из уравнений (303) будем иметь:

$$0 = -L_{11} \frac{\partial p_1}{\Delta x} - L_{12} \frac{\partial p_2}{\Delta x};$$

$$\mathbf{J}_{2v}^T = -L_{21} \frac{\partial p_1}{\Delta x} - L_{22} \frac{\partial p_2}{\Delta x};$$

$$\mathbf{J}_S^T = -L_{31} \frac{\partial p_1}{\Delta x} - L_{32} \frac{\partial p_2}{\Delta x};$$

и

$$S_{2v}^* = \frac{\mathbf{J}_S^T}{\mathbf{J}_{2v}^T} = \frac{L_{11} L_{33} - L_{12} L_{31}}{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}. \quad (309)$$

Из формул (304), (305) и (308) получаем

$$\frac{\partial p_1}{\Delta T} = -S_{1v}^*. \quad (310)$$

Из формул (304), (306) и (309) находим

$$\frac{\partial p_2}{\Delta T} = -S_{2v}^*. \quad (311)$$

Формулы (302), (310) и (311) дают

$$\frac{\partial p}{\Delta T} = -(S_{1v}^* + S_{2v}^*). \quad (312)$$

Как видим, для двухкомпонентной системы получается результат, аналогичный формуле (294) для однокомпонентной системы.

Учитывая, что

$$S_{1v}^* = S_{1G}^* \gamma_1; \quad S_{2v}^* = S_{2G}^* \gamma_2;$$

$$S_{1G}^* = \frac{Q_{1G}^*}{T} \quad \text{и} \quad S_{2G}^* = \frac{Q_{2G}^*}{T},$$

где Q_{1G}^* и Q_{2G}^* — соответствующие теплоты переноса, найдем

$$\frac{\partial p}{\Delta T} = -\frac{\gamma_1 Q_{1G}^* + \gamma_2 Q_{2G}^*}{T}. \quad (313)$$

Удельные веса

$$\gamma_1 = \frac{G_1}{V} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{G_2}{V}.$$

представляют собой объемные концентрации компонентов
Весовые концентрации

$$c_1 = \frac{G_1}{G} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{G_2}{G}$$

и объемные связаны между собою соотношениями

$$\gamma_1 = c_1 \gamma \quad \text{и} \quad \gamma_2 = c_2 \gamma,$$

где γ — удельный вес смеси $\left(\gamma = \frac{1}{v} \right)$.

Окончательно формулу (313) можно переписать в виде

$$\frac{\partial p}{\Delta T} = - \frac{c_1 Q_{1G}^* + c_2 Q_{2G}^*}{vT}. \quad (314)$$

Это выражение совпадает с формулой, выведенной де Гроотом для аналогичного случая более сложным образом.

Для смеси двух идеальных газов из выражения (314) получается прежняя формула (299) или (300).

4. Эффект разделения

Зная парциальные давления компонентов до и после процесса, нетрудно с помощью соответствующих уравнений состояния вычислить разность концентраций компонентов в обоих сосудах. Эта разность определит количественную сторону *эффекта разделения*. Для смеси идеальных газов разность концентраций равна нулю.

§ 51. ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

1. Описание системы

Резервуар, состоящий из двух сосудов 1 и 2 (по типу фиг. 53), заполнен смесью из i компонентов, которые несут электрические заряды. Сосуды соединены пористой перегородкой, через которую проходят компоненты. Температура и концентрация смеси одинаковы во всех точках системы. Между собой компоненты не реагируют.

Перенос некоторого объема смеси через пористую перегородку сопровождается переносом электрического заряда. Поток электрического заряда J_q связан с объемом dV смеси, переносимой через перегородку за время $d\tau$, соотношением

$$J_q = \frac{q}{F} \frac{dV}{d\tau}, \quad (315)$$

где q — электрический заряд, приходящийся на единицу объема смеси;

F — площадь сечения перегородки.

Таким образом, данную систему можно рассматривать как *электромеханическую систему*.

2. Теория

Для электромеханической системы должны быть справедливы следующие линейные уравнения переноса:

$$J_q = L_{11} X_1 + L_{12} X_2; \quad (316)$$

$$J_v = L_{21} X_1 + L_{22} X_2, \quad (317)$$

где J_q — поток электрического заряда;

J_v — поток объема;

$$X_1 = -\frac{\Delta \varphi}{\Delta x}; \quad X_2 = -\frac{\Delta p}{\Delta x};$$

$\Delta \varphi$ — разность электрических потенциалов между сосуда-
дами,

$$\Delta \varphi = \varphi'' - \varphi';$$

Δp — разность давлений между сосуда-
дами,

$$\Delta p = p'' - p';$$

L_{11} — удельная электропроводность;

L_{22} — коэффициент гидродинамической проводимости, т. е. величина, обратная гидродинамическому сопротивлению (§ 27).

Соотношения взаимности Онзагера имеют вид

$$L_{12} = L_{21}. \quad (318)$$

Рассмотрим различные эффекты, которые могут возникнуть при создании разности потенциалов $\Delta \varphi$ или разности давлений Δp между сосуда-
дами.

Рассмотрим вначале стационарное состояние, когда поток $J_q = 0$. В этих условиях из формулы (316) найдем

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p} \right)_{J_q=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (319)$$

Этот эффект называют *электромеханическим*. Он определяется разностью электрических потенциалов, приходящейся на единицу разности давлений. При этом поток электрического заряда равен нулю, режим стационарный.

Второй эффект получается при разности давлений $\Delta p = 0$. Отношение потоков

$$\left(\frac{J_v}{J_q} \right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (320)$$

находится из формул (316) и (317). Второй эффект называют *электроосмотическим*. Он соответствует отношению потока вещества к потоку электрического заряда при $\Delta p = 0$.

Третий эффект *электроосмотического давления* появляется в условиях стационарного режима, когда поток вещества равен нулю ($J_v = 0$). При этом из формулы (317) находим

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi} \right)_{J_v = 0} = - \frac{L_{21}}{L_{22}}. \quad (321)$$

Здесь разность давлений отнесена к единице разности электрических потенциалов.

Четвертый эффект возникает при $\Delta \varphi = 0$, когда под действием разности давлений Δp появляются потоки объема и заряда. Из формул (316) и (317) имеем

$$\left(\frac{J_q}{J_v} \right)_{\Delta \varphi = 0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (322)$$

Связь между двумя первыми эффектами определяется с помощью формул (318)–(320). Получаем

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p} \right)_{J_q = 0} = - \left(\frac{J_v}{J_q} \right)_{\Delta p = 0}. \quad (323)$$

Эта формула именуется *соотношением Саксена*.

Связь между третьим и четвертым эффектами находится с помощью формул (318), (321) и (322). Имеем

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi} \right)_{J_v = 0} = - \left(\frac{J_q}{J_v} \right)_{\Delta \varphi = 0}. \quad (324)$$

Все эти формулы были проверены экспериментально, так как воспроизведение соответствующих условий не вызывает особых затруднений.

В приведенных формулах даются отношения либо разностей обобщенных сил, либо потоков. Можно комбинировать разности обобщенных сил с потоками. Тогда получится новая группа эффектов.

Например (по де Грооту),

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{J_v} \right)_{J_q = 0} = - \frac{L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (325)$$

$$\left(\frac{J_v}{\Delta \varphi} \right)_{\Delta p = 0} = L_{21}, \quad (326)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{J_q} \right)_{J_v = 0} = - \frac{L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} \quad (327)$$

и

$$\left(\frac{J_q}{\Delta p} \right)_{\Delta \varphi = 0} = L_{12}. \quad (328)$$

Связь между первым и третьим, а также между вторым и последним эффектами определяется уравнениями

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{J_v} \right)_{J_q = 0} = \left(\frac{\Delta p}{J_q} \right)_{J_v = 0} \quad (329)$$

и

$$\left(\frac{J_v}{\Delta \varphi} \right)_{\Delta p = 0} = \left(\frac{J_q}{\Delta p} \right)_{\Delta \varphi = 0} . \quad (330)$$

Все указанные эффекты в полной мере раскрывают связи, существующие между электрической и механической внутренними степенями свободы. Смысл этих эффектов непосредственно ясен из приведенных соотношений.

Как видим, теория, развитая в настоящей книге, во всех случаях позволяет прийти к конечным результатам значительно быстрее и проще. Понятнее становится физический смысл этих результатов.

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА

Изучаются нестационарные процессы переноса обобщенного заряда. При этом уделяется внимание двум методам преобразований различных форм движения материи, использующим системы со связанными внутренними степенями свободы: методу потоков (непрерывное преобразование, которому применительно к стационарному режиму посвящен второй раздел книги) и методу круговых процессов (периодическое преобразование). Второй метод широко применяется в тепловых двигателях.

Понятия равновесности и обратимости перерабатываются для нестационарных условий. Вводятся критерии для оценки неравновесности и необратимости процессов. Дается два подхода к решению нестационарных задач переноса (с помощью системы дифференциальных уравнений переноса и непосредственно с помощью кинетических уравнений состояния).

Особое внимание уделяется оценке степени необратимости процессов преобразования. Рассматриваются различные идеальные (обратимые) и необратимые круговые процессы преобразования, обладающие максимальным коэффициентом полезного действия. Описываются новые циклы и преобразующие устройства.

Показывается, что процессы нестационарного переноса обобщенного заряда отличаются наибольшей сложностью физической обстановки. В настоящее время они еще мало изучены.

Выводятся общие дифференциальные уравнения переноса.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 52. КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ НЕСТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

1. Причина нестационарности

Признаком нестационарности процесса переноса обобщенного заряда является изменение поля обобщенной силы со временем. Причина нестационарности заключена в характере

процесса течения обобщенного заряда: если количество заряда, входящего в систему, не равно количеству заряда, выходящего из нее, то разница вызывает изменение состояния системы, сопровождаемое изменением значений обобщенной силы.

На фиг. 54 дан пример течения обобщенного заряда в условиях, когда входящий поток J_1 больше выходящего потока J_2 , т. е.

$$\Delta J = J_2 - J_1 \quad (331)$$

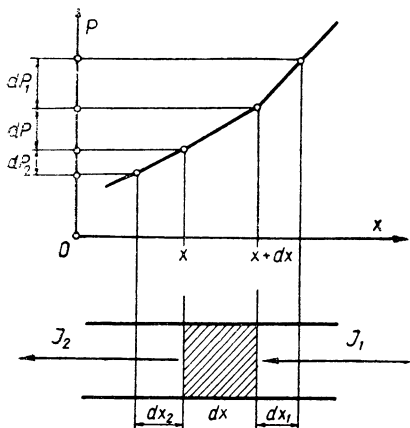
меньше нуля

Разность ΔJ обусловлена разницей в значениях

градиента обобщенной силы, причем (по абсолютной величине)

$$\frac{\partial P_1}{\partial x_1} > \frac{\partial P_2}{\partial x_2}.$$

Величина ΔJ соответствует тому количеству обобщенного заряда, который добавляется к покоящемуся заряду выделенной системы длиной dx (на фиг. 54 система заштрихована). В результате обобщенная сила системы возрастает.



Фиг. 54. Схема нестационарного режима течения заряда.

Если входящий поток J_1 меньше выходящего J_2 , т. е.

$$\Delta J = J_2 - J_1 > 0$$

и

$$\frac{\partial P_1}{\partial x_1} < \frac{\partial P_2}{\partial x_2},$$

то обобщенный заряд системы убывает на величину ΔJ (заряд, соответствующий разности ΔJ , заимствуется из запасов системы) и значение обобщенной силы уменьшается.

2. Особенности нестационарного состояния

Наличие разности ΔJ потоков заметно усложняет процесс переноса заряда в системе: в нестационарных условиях, в отличие от условий стационарных, система не только пронизывается потоком (движущимся зарядом), но в ней также изменяется со временем количество покоящегося заряда.

Величина пронизывающего потока равна J . Под J следует понимать наименьший из потоков J_1 и J_2 (если входящий поток J_1 больше выходящего J_2 , то $J = J_2$; если входящий поток J_1 меньше выходящего J_2 , то $J = J_1$). Величина потока, изменяющего состояние системы, равна ΔJ .

Пронизывание нестационарной системы потоком J делает ее похожей на стационарную систему. Но наличие разности ΔJ , которая приводит к изменению количества покоящегося заряда, заметно отличает нестационарную систему от стационарной. Кроме того, в нестационарной системе обе величины — ΔJ и J — могут изменяться со временем. Это является характерной особенностью нестационарного режима.

3. Критерий нестационарности

Отнесем количество заряда ΔJ , идущего на изменение состояния системы, к количеству заряда $J + \Delta J$, входящего или выходящего из системы. Получим *критерий нестационарности состояния*

$$\frac{\Delta J}{J + \Delta J}, \quad (332)$$

который характеризует относительную роль эффекта нестационарности. Если

$$\frac{\Delta J}{J + \Delta J} \ll 1, \quad (333)$$

то режим системы оказывается стационарным (*условие стационарности режима*).

Это условие можно переписать по-другому, если выразить потоки через градиенты обобщенной силы с помощью

формулы (183). Тогда, записав потоки в конечных разностях и предположив, что $\Delta x_1 = \Delta x = \Delta x_2$ (фиг. 54), будем иметь (по абсолютной величине)

$$\frac{\Delta^2 P}{\Delta P_1} \ll 1, \quad (334)$$

где

$$\Delta^2 P = \Delta P_1 - \Delta P_2.$$

При нестационарном режиме критерий нестационарности имеет конечные значения, при стационарном режиме он обращается в нуль.

4. Дробление системы

В общем случае нестационарная система является неравновесной, так как в ней наблюдается перераспределение обобщенного заряда (поле обобщенной силы неоднородно).

Как и прежде, будем предполагать, что изучается макрофизически однородная система. Тогда, чтобы она была также термодинамически однородной, надо удовлетворить условию равновесности (23)

$$\frac{\Delta P}{P} \ll 1.$$

При этом все точки системы должны обладать практически одинаковыми значениями обобщенной силы.

Если поле обобщенной силы является существенно неоднородным, то условие равновесности удовлетворяется путем дробления системы (выбора достаточно малого размера $d x$). В этом отношении нестационарный режим не отличается от стационарного.

5. Квазиравновесная нестационарная система

В стационарных равновесных условиях соблюдение требования (23) приводит к покою обобщенного заряда (термостатика). В стационарных квазиравновесных условиях (§ 35) при соблюдении требования (23) часть обобщенного заряда находится в покое (эта часть заряда определяет состояние системы), а часть — пронизывает систему (эта часть заряда на состояние системы не влияет). При этом оказывается, что состояние такой системы подчиняется тем же законам, которые были рассмотрены в термостатике.

В нестационарных условиях система, подчиняющаяся условию (23), также является *квазиравновесной*. При этом часть заряда (как и в случае квазиравновесной стационарной системы) пронизывает систему и на ее состояние не влияет. Дру-

гая часть заряда находится в состоянии покоя. Но в отличие от квазиравновесной стационарной системы количество покоящегося заряда здесь не остается одинаковым во времени. Оно либо возрастает, либо уменьшается в результате изменения количества движущегося заряда.

Возникает вопрос, в какой мере указанная особенность квазиравновесной нестационарной системы влияет на ее состояние, что нового эта особенность вносит в явление (процесс) и возможно ли к квазиравновесной нестационарной системе применять соотношения, определяющие состояние равновесной системы.

6. Взаимные превращения покоящегося и движущегося заряда

Главная особенность нестационарной квазиравновесной системы, как уже отмечалось, заключается в том, что у нее изменяется количество покоящегося заряда за счет заряда движущегося. Поэтому ответ на поставленный вопрос надо искать в особенностях механизма взаимного превращения заряда, пребывающего в двух различных состояниях — подвижном и неподвижном.

В предыдущем разделе (§ 35) рассматриваются и сравниваются некоторые свойства подвижного и неподвижного заряда. Там же дается описание предполагаемых эффектов, которыми в отдельных случаях могут сопровождаться взаимные превращения покоящегося и движущегося заряда.

Для всего дальнейшего принципиальное значение имеет тот факт, что все возможные эффекты, которые связаны с превращениями заряда, носят *обратимый характер*, т. е. не сопровождаются эффектами трения (диссипации). Иными словами, превращение покоящегося заряда в движущийся или, наоборот, — движущегося заряда в покоящийся происходит без трения (обратно). Такой характер превращений заряда предопределяет все свойства квазиравновесной нестационарной системы.

7. Обратимое усвоение и выделение заряда системой

Нестационарный процесс переноса заряда можно мысленно расчленить на два составляющих его процесса — на процесс изменения величины покоящегося заряда за счет разности потоков ΔJ и на процесс переноса заряда через систему, определяемый величиной потока J . Оба процесса можно рассматривать независимо один от другого.

Благодаря обратимости превращений заряда первый составляющий процесс (*усвоение или выделение заряда системой*) *обратимый* (происходит без трения). Наличие этого процесса не вносит никаких осложнений в изучение явления в

целом. При анализе явления нужно лишь учитывать в общем балансе заряда то его количество, которое определяется величиной разности ΔJ и идет на изменение состояния системы.

8. Необратимый перенос заряда через систему

Второй составляющий процесс (перенос заряда сквозь систему) определяется величиной потока J и отличается всеми теми количественными и качественными особенностями, которые были рассмотрены выше применительно к стационарному режиму.

Пронизывание системы потоком J происходит с трением и поэтому сопровождается эффектом возникновения термического заряда диссипации, величина которого находится по формулам § 29.

9. Свойства квазиравновесной нестационарной системы

Расчленение нестационарного процесса на два составляющих процесса позволяет легко разобраться в свойствах (состоянии) квазиравновесной нестационарной системы. Действительно, второй составляющий процесс является как бы процессом стационарного пронизывания системы потоком J . Из предыдущего известно (§ 35), что величина потока J не влияет на состояние квазиравновесной стационарной системы. Следовательно, в этой части состояния рассматриваемой нестационарной системы должно определяться только величиной покоящегося заряда.

Что касается первого составляющего процесса, то, как было указано выше, изменение величины покоящегося заряда со временем происходит при соблюдении условия равновесности (23). Поэтому можно считать, что в каждый данный момент система находится в равновесном состоянии и обладает вполне определенным количеством покоящегося заряда. Следовательно, ее состояние однозначно характеризуется величиной этого заряда.

Таким образом, состояние (свойства) квазиравновесной нестационарной системы находится в зависимости от мгновенного значения (значения, соответствующего данному моменту времени) покоящегося обобщенного заряда и не зависит от величины пронизывающего ее потока J . Скорость изменения состояния системы со временем определяется величиной разности ΔJ .

Как видим, факт нестационарности практически не вносит никаких новых черт в метод оценки состояния системы. В результате к нестационарной квазиравновесной системе применимы все основные соотношения и понятия, которые были получены ранее для равновесной системы. Справедливость такого вывода подтверждается опытом.

10. Разновидности квазиравновесного нестационарного состояния

Собственно термодинамика целиком базируется на понятии квазиравновесной нестационарной системы. Причем, помимо рассмотренного выше общего случая нестационарности, когда потоки $\mathbf{J}$ и $\Delta \mathbf{J}$ не равны нулю, в собственно термодинамике применяется также еще частная разновидность этого понятия, относящаяся к случаю, когда величина пронизывающего систему потока $\mathbf{J}$ равна нулю (весь заряд, проходящий через контрольную поверхность, полностью усваивается или выделяется системой).

Критерий нестационарности для этого случая, подсчитанный как отношение $\frac{\Delta \mathbf{J}}{\mathbf{J} + \Delta \mathbf{J}}$ — формула (332), — равен еди-

нице ($\Delta \mathbf{J} \neq 0$; $\mathbf{J} = 0$). Отношение $\frac{\Delta^2 P}{\Delta P_1}$ — формула (334) — приводит к тому же результату ($\Delta P_2 = 0$; $\Delta^2 P = \Delta P_1 \neq 0$).

Получается как бы предельно развитый случай нестационарности (весь подвижный заряд целиком преобразуется в покоящийся и идет на изменение состояния системы). Более подробно особенности этого процесса разбираются в § 53.

Напомним, кстати, что стационарный режим является противоположным предельно развитым случаем нестационарного режима. При стационарном режиме весь подвижный заряд целиком проходит через систему и совсем не превращается в неподвижный ($\mathbf{J} \neq 0$; $\Delta \mathbf{J} = 0$).

§ 53. ОБРАТИМЫЙ И НЕОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕССЫ

1. Критерий необратимости процесса

В общем случае квазиравновесная нестационарная система пронизывается потоком $\mathbf{J}$ и в ней усваивается (или выделяется) поток $\Delta \mathbf{J}$. Первый процесс является необратимым, второй — обратимым. В рассматриваемых условиях количественная оценка степени необратимости процесса переноса заряда в системе должна быть иной, чем при стационарном режиме (§ 32).

Предположим, что в систему входит количество заряда $\Delta E'$, из системы выходит — $\Delta E''$. Разность

$$\Delta E = \Delta E' - \Delta E''$$

идет на изменение содержания заряда в системе.

Работа заряда на входе в систему

$$Q_1 = P_1 \Delta E',$$

работа выхода

$$Q_2 = P_2 \Delta E'',$$

работа диссипации

$$Q_d = \Delta P \Delta E''$$

и работа, связанная с усвоением заряда системой,

$$Q_y = P_1 \Delta E.$$

Если рассматривать единицу времени и единицу площади сечения системы, то заряды будут иметь смысл потоков, а работы — смысл удельных работ. С помощью написанных соотношений можно получить различные количественные характеристики нестационарного процесса переноса обобщенного заряда.

Например, *критерий необратимости процесса переноса* найдется как отношение

$$\frac{Q_\pi}{Q_1} = \frac{\Delta P \Delta E''}{P_1 \Delta E'} = \frac{\Delta P}{P_1} \frac{J}{J + \Delta J} \quad (335)$$

или

$$\frac{\Delta P}{P_1} \left(1 - \frac{\Delta J}{J + \Delta J} \right), \quad (336)$$

где J — поток, пронизывающий систему (равен выходящему заряду $\Delta E''$);

ΔJ — поток, усваиваемый системой (равен заряду ΔE).

Как видим, степень необратимости процесса в условиях нестационарного режима пропорциональна критерию необра-

тимости $\frac{\Delta P}{P_1}$ для стационарного режима и критерию $\frac{J}{J + \Delta J}$, который по существу является *критерием стационарности* процесса (он получается путем вычитания из единицы кри-

терия нестационарности $\frac{\Delta J}{J + \Delta J}$). Чем меньше критерий

стационарности, тем ниже степень необратимости процесса. В крайнем случае предельно развитого нестационарного процесса ($J = 0$) критерий необратимости обращается в нуль. При этом имеющаяся необратимость обусловлена

только внутренними причинами (величиной $\frac{\Delta P}{P_1}$, которая является также критерием неравновесности).

2. Коэффициент полезного действия процесса

К полезной работе относятся работа выхода Q_2 и работа усвоения Q_y . Следовательно, коэффициент полезного дейст-

вия нестационарного процесса может быть найден из выражения

$$\gamma_1 = \frac{Q_2 + Q_y}{Q_1} = 1 - \frac{Q_d}{Q_1} = 1 - \frac{\Delta P}{P_1} \cdot \frac{J}{J + \Delta J}. \quad (337)$$

Степень обратимости нестационарного процесса возрастает с уменьшением критериев необратимости (он же критерий неравновесности) и стационарности.

В формулах (335) — (337) потоки можно заменить соответствующими разностями обобщенной силы (фиг. 54). Например, такая замена была сделана раньше в формуле (334).

3. Условие обратимости

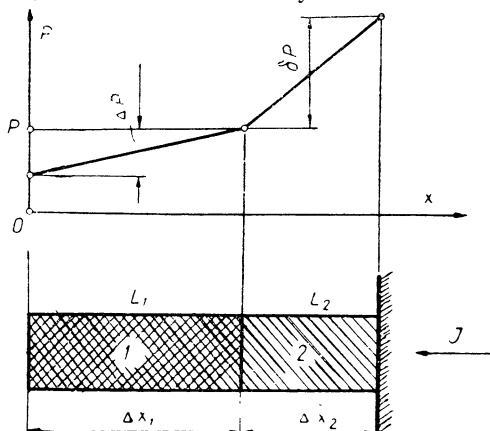
Из предыдущего ясно, что процессы нестационарного распространения обобщенного заряда в системе становятся обратимыми при условии, что критерий необратимости

$$\frac{\Delta P}{P_1} \cdot \frac{J}{J + \Delta J} \ll 1. \quad (338)$$

Вопрос о нижней границе значений критерия необратимости, за которой процесс должен рассматриваться как обратимый, изложен в § 33.

4. Цепь систем

В дальнейшем возникнет потребность оценить степень необратимости цепи систем. Речь будет идти о двух телах, из



Фиг. 55. Термодинамическая цепь, состоящая из системы 1 и мостика 2.

которых первое является изучаемой системой, а второе — «мостиком» (проводником), по которому обобщенный заряд передается из окружающей среды в систему (фиг. 55). Оче-

видно, степень необратимости такой цепи может быть определена по степени необратимости каждого из тел. Соответствующие формулы приводятся в § 32 и 53.

Интересно оценить *относительную необратимость* процесса распространения заряда в системе и мостике. Для этого надо найти относительную неравновесность их состояния.

Критерий неравновесности для системы 1 и мостика 2 можно записать в виде

$$\frac{\Delta P}{P} \quad \text{и} \quad \frac{\delta P}{P}.$$

Относительная неравновесность системы по сравнению с мостиком определяется отношением этих двух критериев. Имеем

$$\frac{\Delta P}{\delta P}. \quad (339)$$

Назовем разность ΔP *перепадом обобщенной силы* в системе, а разность δP — *напором обобщенной силы* на поверхности системы, которая будет равновесной (по сравнению с мостиком), если соблюдается условие

$$\frac{\Delta P}{\delta P} \ll 1. \quad (340)$$

Найдем некоторые конкретные формы оценки величины отношения $\frac{\Delta P}{\delta P}$ в реальных условиях.

При стационарном переносе заряда через тела 1 и 2 из формулы (183) получаем

$$J = -L_1 \frac{\Delta P}{\Delta x_1} = -L_2 \frac{\delta P}{\Delta x_2}$$

или

$$\frac{\Delta P}{\delta P} = K, \quad (341)$$

где

$$K = \frac{\frac{\Delta x_1}{L_1}}{\frac{\Delta x_2}{L_2}}. \quad (342)$$

Отношение перепада к напору равно критерию K (т. е. отношению сопротивлений соответствующих тел).

При нестационарном режиме критерий K не равен отношению $\frac{\Delta P}{\delta P}$, но является мерой этого отношения. По вели-

чине K можно судить об относительной неравновесности состояния системы, а следовательно, и об относительной необратимости процесса распространения в ней обобщенного заряда.

Новое условие обратимости выглядит следующим образом:

$$K \ll 1. \quad (343)$$

Величины, входящие в критерий K , обычно известны.

В качестве примера можно рассмотреть термомеханическую систему (газ, заключенный в цилиндре с поршнем). Для термической степени свободы критерий K представляет собой хорошо известный *критерий Био* (Bi), который характеризует скорость поступления тепла в систему по сравнению со скоростью перераспределения тепла внутри системы¹.
При

$$Bi \ll 1 \quad (344)$$

процесс распространения тепла в системе является обратимым (соответствующие условия получаются путем создания на контрольной поверхности системы хорошей термической изоляции; тогда термический заряд перераспределяется внутри системы с неизмеримо большей скоростью, чем в толще изоляции).

Для механической степени свободы критерий K (или отношение перепада давлений к напору) можно сопоставить с отношением

$$\frac{\omega^2}{c^2} = M^2, \quad (345)$$

где ω — скорость движения поршня;

c — скорость распространения звука в системе;

M — величина, именуемая критерием Маха.

При

$$M^2 \ll 1 \quad (346)$$

процесс распространения объема в системе является обратимым. Учитывая большую скорость звука и сравнительно малую скорость поршня, можно полагать, что в реальных условиях степень необратимости рассматриваемого процесса оказывается ничтожной.

§ 54. КРУГОВОЙ ПРОЦЕСС

1. Второй метод взаимных преобразований различных форм движения материи

В предыдущем разделе книги были рассмотрены процессы взаимного преобразования различных форм движения мате-

¹ А. И. Вейник. Техническая термодинамика и основы теплопередачи. Металлургиздат, М., 1956, стр. 266.

рии. Эти процессы основаны на использовании систем с несколькими связанными внутренними степенями свободы. В таких системах непрерывный поток одного заряда вызывает появление непрерывного потока другого. Пока еще высказанные идеи и описанные устройства не нашли широкого применения, но заложенные в них преимущества сулят большие надежды на будущее. В принципе с помощью соответствующих устройств можно превращать одну форму движения материи в любую другую форму движения. Первое явление этого рода было открыто Т. Зеебеком в 1821 г. (термоэлектричество). Сейчас известно множество подобных явлений.

Несколько раньше был открыт второй метод преобразования различных форм движения материи. В 1824 г. он был теоретически подробно исследован применительно к тепловому двигателю (термомеханическая система). Имеется в виду гениальная брошюра французского поручика Сади Карно: «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», которой были заложены основы термодинамики, сохранившие свое значение до наших дней. Этот метод преобразований нашел широкое применение в технике.

Отличие второго метода заключается в *периодическом* подводе к системе и в периодическом получении от системы соответствующих зарядов.

2. Роль связанных степеней свободы

Если система располагает несвязанными внутренними степенями свободы, то подвод и отвод любого данного обобщенного заряда не сопровождается преобразованиями форм движения материи (эффекты диссипации во внимание не принимаются). Следовательно, для возможности преобразований форм движения необходимо обязательно иметь систему по меньшей мере с двумя связанными степенями свободы. Это относится к обоим методам преобразований.

3. Периодическое преобразование

Но и при наличии двух связанных внутренних степеней свободы подвод и отвод зарядов должен быть подчинен определенным правилам. Действительно, предположим, что имеется термомеханическая система (газ, заключенный в цилиндр с поршнем), которая подвергается нагреву (подводится термический заряд). Вследствие нагрева повышается давление газа и поршень может совершать работу — перемещать грузы и т. п. Происходит превращение термической формы движения в механическую. Однако это превращение не может длиться сколь угодно долго: поршень рано или поздно выйдет из цилиндра или цилиндр перегреется и расплавится.

Аналогичным образом нельзя непрерывно получать термическую форму движения за счет механической, например, путем сжатия газа в цилиндре. При сжатии температура газа возрастает и термический заряд приобретает возможность переходить из системы в окружающую среду. Но этот процесс прекратится, когда цилиндр и поршень сломаются от сильного давления газа.

В описанных процессах может оставаться постоянной внутренняя энергия системы, но ее состояние непрерывно изменяется. Это объясняется тем, что непрерывно изменяются количества термического и механического зарядов системы. Именно это приводит к изменению температуры и давления.

Таким образом, для длительных преобразований недостаточно иметь постоянное значение внутренней энергии, а важно *периодически* возвращать систему в исходное состояние. При этом все параметры (обобщенные заряды), а следовательно, и функции состояния (внутренняя энергия, обобщенные силы и т. д.) приобретают первоначальные значения.

4. Круговой процесс, или цикл

Периодическое возвращение системы в исходное состояние осуществляется в соответствии с особым правилом. Согласно этому правилу, процессы подвода и отвода определенного количества данного заряда должны происходить при различных состояниях, причем это различие достигается путем подвода и отвода определенного количества второго заряда.

В результате осуществления всех этих процессов система приходит в первоначальное состояние, так как количества зарядов оказываются в ней прежними. Но в окружающей среде остаются изменения, обусловленные преобразованием соответствующих форм движения материи (более подробно эти вопросы рассматриваются в § 61—63).

Очевидно, при условии, что система периодически возвращается в исходное состояние, процессы преобразования могут совершаться неограниченно долгое время.

Процессы взаимного превращения различных форм движения материи, по окончании которых восстанавливается первоначальное состояние системы, называются *круговыми* (или *циклами*).

5. Уравнение закона сохранения энергии для кругового процесса

Уравнение закона сохранения энергии для кругового процесса в общем случае имеет вид

$$\oint dU = \oint \sum_{i=1}^{i=l} dQ_i = \sum_{i=1}^{i=l} \oint dQ_i = 0. \quad (347)$$

Уравнение написано для l связанных степеней свободы системы. Символом $\oint$ обозначена операция интегрирования по замкнутому контуру (круговой интеграл).

Введем обозначение

$$\oint dQ_i = Q_i. \quad (348)$$

Тогда окончательно получим

$$\sum_{i=1}^{i=l} Q_i = 0. \quad (349)$$

При круговом преобразовании каждая из обобщенных работ Q_i в отдельности не равна нулю. Совокупность обобщенных работ всегда равна нулю, так как после окончания кругового преобразования восстанавливается первоначальное значение внутренней энергии ($\oint dU=0$).

6. Термомеханическая система

Круговые процессы можно осуществлять с системами, обладающими самыми различными связанными степенями свободы. В современной технике широкое распространение получили круговые процессы, с помощью которых взаимно преобразуются термическая и механическая формы движения. Преобразования происходят в машинах, называемых *тепловыми двигателями, холодильными машинами и тепловыми насосами*. Рабочим телом служит газ или пар (термомеханическая система).

В § 62 рассматриваются круговые процессы, осуществляемые с другими системами (не термомеханическими).

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

§ 55. ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ

1. Основной признак классификации термодинамических явлений

Классическую термодинамику часто называют термостатикой, ссылаясь на то, что она имеет дело с равновесными состояниями (покоем) системы и обратимыми процессами. Однако, строго говоря, такое определение не соответствует действительности. Это объясняется тем, что признак равновесности не есть принадлежность только одной термостатики. Как было показано выше (главы XI и XVI), понятием равновесности одинаково широко пользуются термостатика, термокинетика и собственно термодинамика. Кроме того, такие процессы, изучаемые классической термодинамикой, как химические и фазовые превращения, представляют собой характерный пример необратимых процессов.

Значительно более важным признаком классификации является поведение обобщенного заряда. Покой обобщенного заряда соответствует термостатике, его движение в условиях стационарного режима — термокинетики и движение при нестационарном режиме — термодинамике. Если исходить из этого признака, а также принимать во внимание необратимость процессов, изучаемых в некоторых разделах классической термодинамики, то ее смело можно отнести к третьему разделу книги (термодинамика).

Действительно, теория теплового двигателя (термомеханической системы), составляющая основу классической термодинамики, по существу имеет дело с предельно развитым случаем нестационарного режима (пронизывающий систему поток $J=0$, § 52). Кроме того, теория химических и фазовых превращений (раздел классической термодинамики, именуемый химической термодинамикой) представляет собой теорию нестационарных необратимых процессов.

Таким образом, в третий раздел книги должны войти химическая термодинамика (в той части, которая касается химиче-

ских реакций и фазовых превращений) и теория теплового двигателя. Кроме того, сюда должна быть включена также общая теория распространения обобщенного заряда в нестационарных условиях.

Та часть химической термодинамики, где рассматривается теория равновесия, по праву может быть отнесена к термокинетике, ибо равновесие в условиях химических и фазовых превращений является равновесием подвижным и может трактоваться как стационарный процесс, подчиняющийся условиям равновесности.

2. Обсуждение нестационарных эффектов

В термокинетике были подробно рассмотрены некоторые стационарные и нестационарные эффекты, которые возникают в квазиравновесной цепи систем в процессе течения обобщенных зарядов. В термодинамике предстоит изучить с количественной стороны нестационарные процессы переноса обобщенного заряда и связанные с ними эффекты.

Выше отмечалось, что нестационарные эффекты (нестационарный концентрационный эффект, нестационарный эффект смещения силы, § 37) отличаются большой сложностью и это затрудняет их изучение (типичным нестационарным эффектом является эффект Дюфора, § 37). Однако анализ показывает, что рассмотренный выше аппарат может быть в известной мере использован и для исследования нестационарных процессов переноса обобщенного заряда.

В настоящее время теория нестационарных процессов разработана очень слабо. Однако некоторые успехи уже наметились, и значительный прогресс в этой области не заставит себя долго ждать.

Следует отметить, что в общем случае к нестационарным процессам неприменимы рассмотренные выше линейные уравнения переноса (примером могут служить химические реакции и фазовые превращения вдали от равновесия). Это объясняется наложением на обычный перенос эффектов неравновесности и других эффектов, природа которых недостаточно изучена. Однако при количественном анализе нестационарных процессов, по-видимому, допустимо воспользоваться общим приемом, согласно которому вблизи стационарного состояния не учитывается влияние всех неравновесных и других осложняющих явление факторов. Такое рассмотрение позволяет использовать разработанный выше аппарат. Но оно в то же время сильно органичивает возможности теории. Однако другого выхода пока нет.

Ниже рассматриваются нестационарные процессы распространения обобщенного заряда в условиях, когда режим приближается к стационарному, т. е. когда критерий нестацио-

нажности стремится к нулю (§ 52). Границы применимости теории (т. е. максимальные значения критерия нестационарности, при которых теория еще не дает значительной погрешности) находятся из опыта. Ширина этих границ в каждом отдельном случае зависит от конкретных условий задачи.

3. Первый метод теории

Принятое выше упрощение значительно облегчает решение поставленной задачи. Первый метод решения может быть основан на непосредственном использовании линейных уравнений переноса (251), в которые в качестве кинетических сил $\mathbf{X}$ подставляются градиенты

$$\mathbf{X} = - \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (350)$$

где ΔP — разность значений обобщенной силы, характеризующая отклонение системы от стационарного (равновесного) состояния,

$$\Delta P = P'' - P';$$

P'' — значение обобщенной силы при равновесном (стационарном) состоянии;

P' — значение обобщенной силы в момент τ (вблизи стационарного состояния).

Первый метод может быть применен в условиях, когда отдельные части системы обладают *однородными полями обобщенной силы*. Примером могут служить системы, рассмотренные в § 49—51 (перенос зарядов через барьер). В этих случаях стационарные значения P'' находятся из стационарной теории (раздел второй книги). Текущие значения обобщенной силы P' для момента τ определяются из новых линейных уравнений переноса, в которые подставляются кинетические силы (350).

Наиболее характерным примером приложения первого метода являются химические реакции и фазовые превращения, обсуждаемые в следующем параграфе.

4. Второй метод теории

В общем случае *поле обобщенной силы является неоднородным*. В этих условиях приходится составлять дифференциальные уравнения переноса, решение которых дает возможность найти нестационарное поле обобщенной силы и возникающие в проводнике непрерывные потоки заряда. Этот (второй) метод излагается в § 57 и 58.

5. Круговые преобразования

Периодическое включение системы в цепь, как уже отмечалось (§ 54), позволяет эффективно превращать одни формы движения материи в другие. Этот случай соответствует предельно развитому нестационарному режиму, что существенно упрощает задачу, так как позволяет пренебречь влиянием потоков в системе ($J=0$) и учесть только влияние потоков в мостике (фиг. 55). Соответствующая теория излагается в главе XVIII.

§ 56. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

1. Общие соображения

Законы переноса, установленные в главе IX, были распространены на многие явления, в том числе химические. Обычно обобщенное линейное уравнение (183) хорошо описывает различные процессы в условиях одной внешней степени свободы. Что касается химических реакций, то здесь часто наблюдаются отклонения от линейной зависимости между потоком и кинетической силой. Как уже отмечалось, это объясняется нестационарностью соответствующих процессов. Однако в условиях, близких к равновесным (стационарным), линейный закон удовлетворяется с хорошим приближением. Поэтому формулой (183) можно пользоваться на практике и, следовательно, применять к химическим реакциям разработанный выше аппарат термокинетики (первый метод теории, § 55).

2. О выборе потоков и кинетических сил

Очень часто многие авторы при определении кинетических сил X пользуются сложными представлениями, которые базируются на известных зависимостях данной обобщенной силы от других обобщенных сил или обобщенных зарядов. Это относится не только к химическим реакциям, но и к различным другим явлениям. При этом получают правильные окончательные результаты, так как, согласно Онзагеру, любой выбор потоков и сил допустим, если соблюдается условие (200) или (258).

Но сложный выбор сил является необязательным и даже нецелесообразным. В известных случаях, он может привести к тому, что отдельные важные стороны явления окажутся незамеченными или неправильно понятыми.

Эта точка зрения непосредственно вытекает из основных положений термокинетики, рассмотренных в настоящей книге. Действительно, известные связи между данной обобщенной силой и другими силами (или обобщенными зарядами) обусловлены наличием соответствующих связей между внутренними степенями свободы системы. Эти связи заключены в уравнениях состояния (36). Причем линейные уравнения пе-

переноса (251) представляют собой не что иное, как те же уравнения состояния, только записанные для потоков (кинетические уравнения состояния). Следовательно, нет никакой необходимости включать в кинетическую силу $\mathbf{X}$ те связи между параметрами и функциями состояния, которые уже содержатся в самом уравнении состояния (статическом, а значит, и кинетическом). Достаточно лишь правильно написать всю совокупность линейных уравнений переноса, выраженных через простейшие кинетические силы, которые были рассмотрены в главе IX.

3. О числе линейных уравнений переноса

Выше было показано (гл. XIII), что число линейных уравнений переноса в общем случае должно быть равно числу l внутренних связанных степеней свободы системы. Поэтому особое внимание следует уделять правильному определению числа l и природы всех связанных внутренних степеней свободы системы в данных условиях и совершенно не обязательно усложнять правила выбора кинетических сил $\mathbf{X}$ (учитывать влияние на них других связанных обобщенных зарядов или сил).

Сокращение числа изучаемых уравнений переноса по сравнению с l приводит к утрате некоторых потоков, а усложнение методов выбора величин $\mathbf{X}$ не дает ничего нового, так как необходимые связи уже содержатся в правильно написанных линейных уравнениях переноса. Компенсация числа недостающих уравнений переноса путем усложнения выбора величин $\mathbf{X}$ может привести к ошибкам.

4. Статические уравнения состояния

Все сказанное относится к различным явлениям, включая химические и фазовые превращения. Поэтому попытаемся написать общие статические уравнения состояния для соответствующей системы. Это позволит затем перейти к искомым кинетическим уравнениям состояния.

Система, участвующая в химических и фазовых превращениях, обычно обладает также термической и механической внутренними степенями свободы. Следовательно, например, для конкретной системы, которая состоит из трех веществ (фиг. 43), уравнения состояния должны выглядеть следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= f_1(m_1; m_2; m_3; S; V); \\ \mu_2 &= f_2(m_1; m_2; m_3; S; V); \\ \mu_3 &= f_3(m_1; m_2; m_3; S; V); \\ T &= f_4(m_1; m_2; m_3; S; V); \\ p &= f_5(m_1; m_2; m_3; S; V); \end{aligned} \right\} \quad (351)$$

где μ_1, μ_2, μ_3 — химические потенциалы веществ;
 m_1, m_2, m_3 — их масса;
 S — энтропия;
 V — объем;
 T — температура;
 p — давление.

Предполагается, что у всех подсистем давление и температура общие.

Необходимость включения в число уравнений состояния двух последних выражений подтверждается, например, конкретным уравнением состояния для разбавленной идеальной системы. Имеем

$$\mu = f(p; T) + RT \ln c, \quad (352)$$

где c — концентрация вещества.

Как видим, это уравнение является частным случаем общих уравнений (351) при наличии всего одного вещества.

5. Кинетические уравнения состояния

В соответствии с правилами, изложенными в главах IX и XIII, из статических уравнений состояния (351) получаются следующие линейные уравнения переноса:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2 + L_{13}\mathbf{X}_3 + L_{14}\mathbf{X}_4 + L_{15}\mathbf{X}_5; \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2 + L_{23}\mathbf{X}_3 + L_{24}\mathbf{X}_4 + L_{25}\mathbf{X}_5; \\ \mathbf{J}_3 &= L_{31}\mathbf{X}_1 + L_{32}\mathbf{X}_2 + L_{33}\mathbf{X}_3 + L_{34}\mathbf{X}_4 + L_{35}\mathbf{X}_5; \\ \mathbf{J}_s &= L_{41}\mathbf{X}_1 + L_{42}\mathbf{X}_2 + L_{43}\mathbf{X}_3 + L_{44}\mathbf{X}_4 + L_{45}\mathbf{X}_5; \\ \mathbf{J}_v &= L_{51}\mathbf{X}_1 + L_{52}\mathbf{X}_2 + L_{53}\mathbf{X}_3 + L_{54}\mathbf{X}_4 + L_{55}\mathbf{X}_5. \end{aligned} \right\} \quad (353)$$

Здесь первые три потока соответствуют скорости изменения массы (концентрации) данного вещества (вместо переноса вещества в координатах пространства рассматривается «перенос» в координатах времени). Потоки $\mathbf{J}_s$ и $\mathbf{J}_v$ относятся к энтропии и объему.

Кинетические силы имеют следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{X}_1 &= -\frac{\Delta \mu_1}{\Delta x}; \quad \mathbf{X}_2 = -\frac{\Delta \mu_2}{\Delta x}; \quad \mathbf{X}_3 = -\frac{\Delta \mu_3}{\Delta x}; \\ \mathbf{X}_4 &= -\frac{\Delta T}{\Delta x}; \quad \mathbf{X}_5 = -\frac{\Delta p}{\Delta x}, \end{aligned} \right\} \quad (354)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Delta \mu_1 &= \mu_1'' - \mu_1'; \\ \Delta \mu_2 &= \mu_2'' - \mu_2'; \\ \Delta \mu_3 &= \mu_3'' - \mu_3'; \\ \Delta T &= T'' - T'; \\ \Delta p &= p'' - p'. \end{aligned} \right\} \quad (355)$$

Химические потенциалы, отмеченные вверху двумя штрихами, относятся к равновесному состоянию системы, отмеченные одним штрихом — к текущему моменту времени τ . Разности ΔT и Δp определяют изменения температуры и давления в ходе реакции.

Соотношения Онзагера для рассматриваемой системы (из трех веществ с тремя реакциями) имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} L_{12} &= L_{21}; & L_{13} &= L_{31}; & L_{14} &= L_{41}; & L_{15} &= L_{51}; \\ L_{23} &= L_{32}; & L_{24} &= L_{42}; & L_{25} &= L_{52}; \\ L_{34} &= L_{43}; & L_{35} &= L_{53}; & L_{45} &= L_{54}. \end{aligned} \right\} \quad (356)$$

В условиях равновесия (стационарный режим)

$$\mu_1'' = \mu_2'' = \mu_3''$$

и

$$\Delta \mu_1 = \Delta \mu_2 = \Delta \mu_3 = 0.$$

Если $\Delta T=0$ и $\Delta p=0$, то при равновесии все потоки также обращаются в нуль (концентрация веществ, энтропия и объем системы не изменяются). При отсутствии равновесия уравнения (353) упрощаются, так как в них пропадают слагаемые, содержащие кинетические силы X_4 и X_5 . Но при этом остается взаимное влияние всех потоков, включая потоки энтропии и объема.

В общем случае в уравнениях типа (353) часть коэффициентов может быть равна нулю, а часть потоков — взаимно связана (не независима). Всё определяется конкретными свойствами системы. Анализ этих уравнений, несмотря на их громоздкость, может дать много весьма ценных сведений (соответствующие материалы публикуются отдельно). Примеры подобного анализа приведены в главе XV.

Заметим, что анализу нисколько не мешает условность, связанная с использованием в качестве кинетических сил градиентов соответствующих обобщенных сил, хотя процесс раз-

вивается не в координатах пространства, а в координатах времени. Это объясняется тем, что в отношениях величин потоков или кинетических сил координата Δx сокращается.

Вообще говоря, применительно к изучению химических реакций известно несколько различных подходов. В частности, метод непосредственного использования в качестве движущей силы процесса разности $\Delta\mu = \mu'' - \mu'$, под действием которой происходит приближение системы к состоянию равновесия, изложен у К. Денбига на стр. 49¹. Но там не дается двух последних уравнений в системе (353).

6. Химическое сродство

Несколько иной подход предложен де Донде. Им введено понятие *сродства* A . Для рассмотренной выше системы из трех веществ a , b и c с тройной мономолекулярной реакцией сродство имеет значения:

$$A_1 = \mu_b - \mu_c;$$

$$A_2 = \mu_c - \mu_a;$$

$$A_3 = \mu_a - \mu_b = -A_1 - A_2.$$

Сродство определяется через потенциалы веществ. В линейных уравнениях переноса оно служит кинетической силой. Через сродство эти уравнения записываются следующим образом:

$$J_i = \sum_{m=1}^r L_{im} A_m, \quad (357)$$

где по-прежнему

$$L_{im} = L_{mi}. \quad (358)$$

Число уравнений соответствует числу реакций r .

Анализ понятия сродства приводится в цитированной выше книге К. Денбига и в работе С. Р. де Гроота². В последней работе не дается двух нижних уравнений системы (353). Тройная мономолекулярная реакция с помощью понятия сродства обсуждается в книге на стр. 203.

Приведенные примеры приложений кинетической теории показывают ее большие возможности. Кроме того, они наглядно иллюстрируют целесообразность наиболее простого и естественного выбора потоков и кинетических сил, а также

¹ К. Денбиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов. Пер. с англ., ИЛ, М., 1954.

² С. Р. де Гроот. Термодинамика необратимых процессов. Пер. с англ., ГИТТЛ, М., 1956.

необходимость одновременного учета всех связанных внутренних степеней свободы системы.

§ 57. ПРОВОДНИК С ОДНИМ ПОТОКОМ

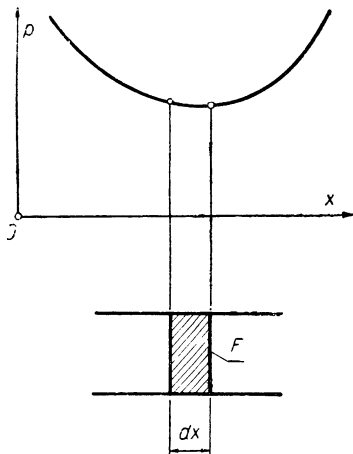
1. Вывод общего дифференциального уравнения переноса

Предположим, что имеется макрофизически однородный проводник, в котором происходит процесс перераспределения данного обобщенного заряда под действием поля сопряженной с ним обобщенной силы. Число внутренних степеней свободы проводника безразлично. Важно лишь, чтобы он располагал только *одной внешней степенью свободы*.

В рассматриваемых условиях процесс перераспределения обобщенного заряда подчиняется уравнению (183). Воспользуемся этим уравнением и выведем *общее дифференциальное уравнение распространения заряда в нестационарных условиях*. Для простоты вывода предположим, что поле обобщенной силы является одномерным (изменяется только вдоль координаты x).

При нестационарном режиме количество вошедшего в квазиравновесную систему (фиг. 56) заряда не равно количеству вышедшего заряда. Изменение величины потока на пути dx составляет

$$\frac{\partial J}{\partial x} dx.$$



Фиг. 56. Схема к выводу дифференциального уравнения переноса обобщенного заряда.

Приращение потока найдено в виде произведения скорости изменения потока вдоль оси x на элементарный путь dx (это приращение соответствует величине ΔJ , § 52). Производная положительна при возрастании потока на выходе из системы и отрицательна при уменьшении.

Количество заряда, который выделился из квазиравновесной системы за время $d\tau$, находится по формуле (L постоянно)

$$dE = \frac{\partial J}{\partial x} dx F d\tau = -L \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} dV d\tau, \quad (359)$$

где dV — объем квазиравновесной системы;

$$dV = Fdx.$$

Сюда было подставлено значение величины J из выражения (183).

Приращение потока J на пути dx вызывает уменьшение количества заряда в квазиравновесной системе. Это приводит к изменению (уменьшению) значения обобщенной силы на величину

$$- \frac{\partial P}{\partial \tau} d\tau.$$

Изменение обобщенной силы найдено как произведение скорости этого изменения во времени на элементарный отрезок времени $d\tau$.

Количество заряда, выделившегося в системе, может быть найдено также через изменение ее обобщенной силы. Имеем

$$dE = - \frac{\partial P}{\partial \tau} d\tau dV \gamma \kappa, \quad (360)$$

где γ — удельный вес материала проводника, $\kappa \Gamma/\text{м}^3$;

κ — удельная весовая емкость материала по отношению к обобщенному заряду;

$\gamma \kappa$ — объемная емкость по отношению к обобщенному заряду.

Приравнявая правые части выражений (359) и (360), окончательно найдем

$$\gamma \kappa \frac{\partial P}{\partial \tau} = L \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (361)$$

или

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad (362)$$

где

$$D = \frac{L}{\gamma \kappa}. \quad (363)$$

Дифференциальное уравнение распространения обобщенного заряда связывает изменения обобщенной силы во времени $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)$ с изменениями обобщенной силы в пространстве $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right)$. Коэффициент пропорциональности D характеризует специфические инерционные свойства проводника по отношению к изменению обобщенной силы. Его можно назвать *диффузивностью*.

Выражение (362) представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Методы его решения хорошо разработаны. В результате решения уравнения получается искомая зависимость обобщенной силы от координаты и времени. Знание поля обобщенной силы позволяет вычислить величину потока обобщенного заряда в любой момент времени и в любой точке пространства.

2. Тепловые явления

Впервые уравнение типа (362) было выведено Ж. Фурье в 1822 г. применительно к процессу распространения теплорода. Последствием уравнения Фурье стали понимать как уравнение распространения тепла. Для потока тепла оно имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = D_Q \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (364)$$

где D_Q — так называемый *коэффициент температуропроводности*, $\text{м}^2/\text{час}$;

$$D_Q = \frac{\lambda}{\gamma c}. \quad (365)$$

В уравнение (364) температура входит только под знаком дифференциала (в виде разности). Поэтому вместо абсолютной температуры T можно пользоваться температурой, отсчитываемой от любого условного нуля (Цельсия, Фаренгейта и т. д.).

3. Диффузионные явления

В 1855 г. А. Фик обобщил идеи Ж. Фурье на диффузионные явления. Уравнение, называемое вторым законом Фика, имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (366)$$

где c — концентрация;

D — так называемый *коэффициент диффузии*.

Выше упоминалось (§ 27), что движущей силой в процессах диффузии является не концентрация, а химический потенциал. Поэтому дифференциальное уравнение распространения вещества при диффузии правильно записывать в виде

$$\frac{\partial \mu}{\partial \tau} = D_m \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}, \quad (367)$$

где D_m — соответствующая диффузивность.

4. Электрические явления

Для явлений переноса электрического заряда также справедливо общее уравнение (362). Имеем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = D_q \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad (368)$$

где D_q — электрическая диффузивность, определяемая как отношение удельной электропроводности к удельному весу и удельной весовой электроемкости проводника.

5. Фильтрационные явления

Уравнение типа (362) может быть написано и для определенного класса фильтрационных явлений. При этом в качестве обобщенной силы может рассматриваться либо давление, либо напор (высота уровня фильтрующейся жидкости).

6. Гидравлические явления

Определенные случаи движения жидкости (или газа) по каналам также могут описываться уравнением (362). При этом емкостями служат специальные сосуды, которые соединены между собой каналами, обладающими определенным гидродинамическим сопротивлением. Обобщенной силой служат давление в каналах или напор в сосудах-емкостях.

7. Термические явления

Распространение термического заряда в проводнике сопровождается возникновением дополнительного термического заряда диссипации. В результате вывод дифференциального уравнения переноса несколько усложняется. Соответствующее уравнение имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = D_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (369)$$

где D_s — термическая диффузивность, $\text{м}^2/\text{час}$;

$$D_s = \frac{\chi}{\gamma \kappa}. \quad (370)$$

Вспомним (§ 18 и 30), что

$$\chi = \frac{\lambda}{T}$$

и

$$\kappa = \frac{c}{T}.$$

Следовательно,

$$D_s = \frac{\lambda}{\gamma^2} = \frac{\lambda}{\gamma c} = D_Q. \quad (371)$$

Отсюда видно, что уравнение распространения термического заряда (369) тождественно с уравнением распространения теплоты (364). Оба уравнения являются частными случаями общего дифференциального уравнения (362).

8. Трехмерное поле

Математические соотношения существенно усложняются, если рассматривать не одномерное, а двухмерное или трехмерное поле обобщенной силы. При этом метод вывода и вид самого дифференциального уравнения переноса изменяются незначительно, но очень сильно усложняются методы решения уравнения.

При выводе дифференциального уравнения переноса для трехмерного поля в проводнике выделяется квазиравновесная система в виде параллелепипеда со сторонами dx , dy и dz . Затем пишутся три выражения типа (359) для потоков dE_x , dE_y и dE_z (вдоль осей x , y и z). Эти выражения суммируются и приравниваются к выражению (360). В результате получается уравнение переноса

$$\gamma^2 \frac{\partial P}{\partial \tau} = L \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right), \quad (372)$$

или

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = D \nabla^2 P, \quad (373)$$

где $\nabla^2 P = \text{оператор Лапласа (лапласиан)}$;

$$\nabla^2 P = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}. \quad (374)$$

Физический смысл этого уравнения не отличается от физического смысла уравнения (362), только оно является более общим, так как справедливо для трехмерного поля.

В условиях двухмерного нестационарного поля надо положить

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0$$

$$(\text{и, следовательно, } \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0).$$

Это означает, что обобщенная сила имеет одинаковые значения вдоль оси z (не зависит от координаты z). Если она

не зависит от координат y и z $\left(\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} \right)$, то из общего уравнения (373) получается частное уравнение (362), справедливое для одномерного нестационарного поля.

9. Стационарный режим

Дифференциальное уравнение распространения обобщенного заряда заметно упрощается при стационарном режиме, когда

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = 0.$$

Для стационарного режима и трехмерного поля из общего уравнения (373) получаем

$$\nabla^2 P = 0. \quad (375)$$

Для двухмерного стационарного поля

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = 0, \quad (376)$$

и для одномерного —

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = 0. \quad (377)$$

Последнее уравнение отличается наибольшей простотой.

10. Методы решения дифференциального уравнения

Решением дифференциального уравнения переноса (373) называется *интегрирование* этого уравнения, т. е. определение вида функции (147)

$$P = f(x; y; z; \tau),$$

удовлетворяющей уравнению (373).

Существует много различных методов решения дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных. Известны строгие аналитические методы. Но они приводят к очень громоздким выражениям даже в простейшем случае одномерного нестационарного поля. Соответствующие выводы можно найти в курсах математики и в руководствах по теории теплопроводности.

В последнее время для интегрирования необходимых уравнений начали использовать электронно-счетные машины. Применяются также различные приближенные численные методы решения, в том числе так называемый метод конечных раз-

ностей. Известны приближенные методы, основанные на упрощении исходных дифференциальных уравнений (эти упрощения строятся на использовании некоторых специальных свойств рассматриваемых полей)¹.

В отдельных случаях прибегают к экспериментальному определению полей. При этом большую помощь оказывают *метод подобия и метод аналогии*. Об этих двух методах говорится ниже.

11. Условия однозначности, или краевые условия

Весьма существенно, что интегрирование (решение) дифференциального уравнения переноса (373) еще не есть решение поставленной задачи. Действительно, при интегрировании дифференциального уравнения переноса получается функция (147), которая, как и само дифференциальное уравнение, отражает лишь самые общие связи между обобщенной силой и координатами и временем, т. е. она справедлива для бесчисленного множества конкретных явлений данного класса (под классом явлений понимается совокупность всех явлений, описываемых данным дифференциальным уравнением).

В качестве примера проинтегрируем самое простое дифференциальное уравнение переноса (377), относящееся к стационарному режиму и одномерному полю. После первого интегрирования находим

$$\frac{\partial P}{\partial x} = C_1,$$

после второго —

$$P = C_1 x + C_2. \quad (378)$$

Как видим, в условиях стационарного режима и одномерного поля обобщенная сила является линейной функцией координаты (§ 27). Но это свойство присуще всем одномерным стационарным полям. Чтобы найти конкретный вид функции (378), надо определить численные значения постоянных интегрирования C_1 и C_2 .

Таким образом, решение уравнения (377) можно превратить в решение конкретной задачи. Но для этого необходимо, чтобы функция (378) удовлетворяла не только дифференциальному уравнению (377), но и добавочным условиям, которые выделяют конкретное явление из всего множества явлений того же класса. Эти условия называются *условиями однозначности*, или *краевыми условиями*. С их помощью определяются константы интегрирования C_1 и C_2 .

Условия однозначности содержат все особенности данного конкретного явления. Они включают в себя:

¹ А. И. Вейник. Приближенный расчет процессов теплопроводности. Госэнергоиздат, М.—Л., 1959.

1. *Геометрические свойства* системы (размеры и конфигурация).

2. *Физические свойства* системы (задаются все физические коэффициенты, существенные для данного явления).

3. *Временные условия* (задаются все параметры, характеризующие состояние системы в некоторый момент времени, принимаемый за начальный; временные условия иногда называют *начальными*).

4. *Граничные условия* (задаются условия на границах системы, т. е. условия взаимодействия системы и окружающей среды).

Четыре перечисленные условия и дифференциальное уравнение (или система дифференциальных уравнений) в совокупности однозначно определяют данное конкретное (единичное) явление.

Некоторых пояснений требует задание граничных условий. Различают три вида граничных условий:

1. Граничное условие первого рода (задается распределение обобщенной силы на контрольной поверхности системы для любого момента времени).

2. Граничное условие второго рода (задается величина потока в любой точке поверхности для любого момента времени).

3. Граничное условие третьего рода (задаются обобщенная сила в окружающей среде и закон обмена зарядом между контрольной поверхностью системы и окружающей средой (тоже для любого элемента поверхности и любого момента времени)).

В условиях стационарного режима начальное условие выпадает (состояние системы в любой момент времени остается одним и тем же). В простейшем случае стационарного режима и одномерного поля в качестве геометрического условия задается величина Δx , в качестве физического — величина L и в качестве граничного условия — значения обобщенной силы на поверхностях системы с координатами x и $x + \Delta x$, что соответствует граничному условию первого рода (глава IX). На основе этих данных находятся константы интегрирования C_1 и C_2 в уравнении (378).

Необходимо отметить, что при наличии цепи систем (двух или нескольких) условия на поверхностях контакта не должны включаться в общие граничные условия или рассматриваться как самостоятельные. Это объясняется тем, что граничные условия, как и все, что входит в условия однозначности, являются произвольно задаваемыми характеристиками конкретного процесса. Условия же на поверхностях контакта (значения обобщенной силы и величины потока) являются функцией самого процесса и поэтому не могут быть заданы по произволу (попытки задать произвольные условия на поверхностях контакта систем сразу же приведут к распаду цепи на отдельные

не связанные между собой условиями процесса системы). Следовательно, в случае цепи систем граничные условия задаются только на внешних поверхностях, не включающих внутренние поверхности (контакта).

12. Метод подобия

При экспериментальном решении поставленной задачи неопределимую услугу оказывает *теория подобия*. Суть теории подобия заключается в том, что она позволяет результаты *единичного* (конкретного) опыта распространить (обобщить) на *группу* (бесконечное множество) подобных между собой явлений. Это достигается путем представления результатов единичного опыта не в виде зависимости между конкретными величинами, измеренными в опыте, а в виде зависимости между *критериями подобия* (безразмерные комбинации измеренных величин). В результате данная экспериментальная зависимость (решение поставленной задачи) будет справедлива для всех конкретных явлений, характеризующихся одинаковыми значениями критериев подобия, которые находятся из дифференциальных уравнений переноса и условий однозначности по определенным правилам. Критерии, полученные из условий однозначности, являются аргументами, а полученные из дифференциальных уравнений — функциями.

13. Метод модели

Изложенное показывает, что в эксперименте не обязательно испытывать данное (подлежащее изучению) конкретное явление (*образец*). Достаточно испытать любое другое явление (*модель*), характеризующее теми же значениями критериев подобия, что и образец. Такой метод замещения образца (подлежащего изучению конкретного явления) моделью (фактически изучаемым явлением) называется *моделированием*.

14. Метод аналогии

Метод моделирования позволяет одно явление данного рода замещать другим явлением того же рода. Метод аналогии исходит из большого сходства уравнений переноса для разнородных явлений и поэтому с его помощью удастся, например, задачи теплопроводности решать путем изучения процессов движения вязкой жидкости, газа или электрического заряда.

§ 58. ПРОВОДНИК С НЕСКОЛЬКИМИ ПОТОКАМИ

1. Принятые ограничения

В проводнике, обладающем несколькими связанными внутренними степенями свободы, при наличии нескольких потоков

возникает большое количество различных нестационарных эффектов. В соответствии с принятым выше упрощением (§ 55) предполагается, что состояние нестационарной системы мало отличается от стационарного. В этих условиях влиянием различных усложняющих явление обстоятельств можно пренебречь и считать, что процессы переноса зарядов подчиняются линейным уравнениям (251).

Помнить о принятом упрощении задачи очень важно, так как, хотя приводимые ниже дифференциальные уравнения переноса являются наиболее общими, их применение строго ограничено определенной областью. Размеры этой области зависят от конкретных условий задачи и могут быть установлены из опыта. Во всяком случае, значительное углубление в зону больших значений критерия нестационарности без экспериментальной проверки теории нельзя считать оправданным.

По-видимому, линейные уравнения переноса (251) содержат в себе минимум сведений, необходимых для анализа нестационарного режима. Поэтому нельзя ожидать успеха от любой теории, которая в исходных уравнениях содержала бы еще меньше знаний, чем уравнения (251).

2. Вывод системы дифференциальных уравнений переноса для двух потоков

Для простоты вывода будем считать, что проводник обладает двумя связанными внутренними степенями свободы и в нем имеется два одномерных потока $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{J}_2$. В этих условиях линейные уравнения переноса (251) имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -L_{11} \frac{\partial P_1}{\partial x} - L_{12} \frac{\partial P_2}{\partial x}; \\ \mathbf{J}_2 &= -L_{21} \frac{\partial P_1}{\partial x} - L_{22} \frac{\partial P_2}{\partial x}, \end{aligned} \right\} \quad (379)$$

где

$$L_{12} = L_{21}.$$

При постоянных коэффициентах L приращение первого потока на участке квазиравновесной системы dx (фиг. 56) равно

$$\frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial x} dx.$$

Количество первого заряда, выделившегося в системе за время $d\tau$,

$$dE_1 = \frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial x} dx F d\tau =$$

$$= -L_{11} \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} dV d\tau - L_{12} \frac{\partial^2 P_2}{\partial x^2} dV d\tau, \quad (380)$$

где

$$dV = F dx.$$

Это выделение заряда сопровождается изменением (уменьшением) обобщенной силы P_1 на величину $-\frac{\partial P_1}{\partial \tau} d\tau$.

Следовательно,

$$dE_1 = -\frac{\partial P_1}{\partial \tau} d\tau dV \gamma_{x_1}, \quad (381)$$

где x_1 — удельная весовая емкость материала проводника по отношению к первому обобщенному заряду.

Приравняв правые части выражений (380) и (381), получим

$$\gamma_{x_1} \frac{\partial P_1}{\partial \tau} = L_{11} \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} + L_{12} \frac{\partial^2 P_2}{\partial x^2}. \quad (382)$$

Аналогичным образом для второго потока найдем

$$\gamma_{x_2} \frac{\partial P_2}{\partial \tau} = L_{21} \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} + L_{22} \frac{\partial^2 P_2}{\partial x^2}, \quad (383)$$

где x_2 — удельная весовая емкость проводника по отношению ко второму заряду.

Здесь по-прежнему должны быть справедливы соотношения взаимности Онзагера

$$L_{12} = L_{21}. \quad (384)$$

Система дифференциальных уравнений переноса (382) и (383) вместе с соотношениями взаимности (384) описывает нестационарные поля обобщенных сил P_1 и P_2 с учетом взаимного влияния потоков.

3. Общий случай

Предположим, что в общем случае проводник имеет l связанных внутренних степеней свободы и l потоков. Поле обобщенных сил является трехмерным. При этом перенос зарядов подчиняется уравнениям типа (251).

Совершенно по такой же схеме, как это было сделано выше, получается следующая система дифференциальных уравнений переноса:

$$\left. \begin{aligned} \gamma x_1 &= L_{11} \nabla^2 \mu_1 + L_{12} \nabla^2 \mu_2 + L_{13} \nabla^2 \mu_3 + L_{14} \nabla^2 T; \\ \gamma x_2 &= L_{21} \nabla^2 \mu_1 + L_{22} \nabla^2 \mu_2 + L_{23} \nabla^2 \mu_3 + L_{24} \nabla^2 T; \\ \gamma x_3 &= L_{31} \nabla^2 \mu_1 + L_{32} \nabla^2 \mu_2 + L_{33} \nabla^2 \mu_3 + L_{34} \nabla^2 T; \\ \gamma x_4 &= L_{41} \nabla^2 \mu_1 + L_{42} \nabla^2 \mu_2 + L_{43} \nabla^2 \mu_3 + L_{44} \nabla^2 T, \end{aligned} \right\} (386)$$

где

$$L_{12} = L_{21}; \quad L_{13} = L_{31}; \quad L_{14} = L_{41};$$

$$L_{23} = L_{32}; \quad L_{24} = L_{42}; \quad L_{34} = L_{43}.$$

Поток $\mathbf{J}_1$ соответствует переносу жидкости, поток $\mathbf{J}_2$ — переносу пара, поток $\mathbf{J}_3$ — фазовому превращению и поток $\mathbf{J}_4$ — переносу термического заряда. Эти процессы происходят под действием градиентов химических потенциалов μ_1 , μ_2 и μ_3 и температуры T .

В данном случае в качестве обобщенных сил для процессов переноса жидкости и пара и для фазового превращения приняты химические потенциалы. Из предыдущего, а также из § 61 следует, что не только для химических и фазовых превращений, но и для всех других процессов, связанных с переносом вещества (массы), допустимо (и целесообразно) в качестве движущей силы рассматривать некоторый химический потенциал, природа которого должна зависеть от конкретных свойств изучаемой системы.

Линейные и дифференциальные уравнения переноса могут быть несколько упрощены, если распространение жидкости и пара рассматривать как единый процесс, происходящий под действием одного общего химического потенциала μ_1 (единая обобщенная сила). Имеем (обозначения новые)

$$\mathbf{J}_1 = L_{11} \mathbf{X}_1 + L_{12} \mathbf{X}_2 + L_{13} \mathbf{X}_3;$$

$$\mathbf{J}_2 = L_{21} \mathbf{X}_1 + L_{22} \mathbf{X}_2 + L_{23} \mathbf{X}_3;$$

$$\mathbf{J}_3 = L_{31} \mathbf{X}_1 + L_{32} \mathbf{X}_2 + L_{33} \mathbf{X}_3$$

и
$$\gamma x_1 = L_{11} \nabla^2 \mu_1 + L_{12} \nabla^2 \mu_2 + L_{13} \nabla^2 T;$$

$$\gamma x_2 = L_{21} \nabla^2 \mu_1 + L_{22} \nabla^2 \mu_2 + L_{23} \nabla^2 T;$$

$$\gamma x_3 = L_{31} \nabla^2 \mu_1 + L_{32} \nabla^2 \mu_2 + L_{33} \nabla^2 T,$$

где

$$L_{12} = L_{21}; \quad L_{13} = L_{31}; \quad L_{23} = L_{32}.$$

Здесь потенциал μ_2 соответствует фазовому превращению.

Однако необходимо отметить, что принятое упрощение, связанное с отождествлением (объединением) процессов переноса жидкости и пара, содержит принципиальные недостатки. В действительности процессы переноса жидкости и пара подчиняются различным законам, поэтому объединение этих процессов нельзя считать обоснованным. Большим недо-

статком является то, что заранее невозможно установить возникающую погрешность, величина которой зависит от конкретных условий процесса.

Уравнения фильтрации (386) являются наиболее общими. Анализ этих уравнений позволяет сделать много важных выводов о взаимном влиянии различных потоков (жидкости, пара, фазового превращения и термического заряда). В отдельных частных случаях (одномерное поле, стационарный режим, отсутствие каких-либо потоков и т. п.) уравнения существенно упрощаются. Простые соотношения получаются также в условиях, когда структура тела не отличается большой сложностью, что приводит к слабой связи между влагой и материалом. При этом могут быть использованы упрощенные методы для определения потенциалов μ_1 , μ_2 и μ_3 .

В общем случае эти потенциалы находятся экспериментально. Метод установления шкалы потенциала рассмотрен в § 61 и 62 (с помощью цикла). Применяется также метод эталона. В методе эталона потенциал некоторого тела, находящегося в определенных условиях, принимается равным единице (или 100). При этом потенциал любого испытуемого тела, пребывающего в равновесии с эталонным, равен потенциалу эталонного тела. Опыт показывает, что наилучшим основным эталонным телом служит воздух, относительная влажность которого изменяется от 0 до 100%. Этот интервал влажности принимается за 100 единиц потенциала.

Аналогичным образом составляются уравнения фильтрации для случая промерзания или оттаивания влажного грунта. Число уравнений заметно возрастает, так как появляется новая фаза — лед.

5. О решении системы уравнений

Систему уравнений (385) или (382) и (383) значительно труднее проинтегрировать, чем уравнение (362) или (373). В настоящее время А. В. Ивановым разработан операционный метод строгого решения системы (385) для одномерного поля. Более сложные системы уравнений пока не решаются.

При необходимости решения на практике системы дифференциальных уравнений переноса для нескольких потоков можно воспользоваться некоторыми из приближенных методов, описанных в предыдущем параграфе.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 59. ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗА

1. Постановка задачи

Необходимо в подробностях изучить второй метод взаимных преобразований различных форм движения материи, основанный на использовании круговых процессов (§ 54). Этот метод в настоящее время широко применяется на практике в тепловых двигателях, где рабочим телом является система с двумя связанными внутренними степенями свободы (термомеханическая система). В качестве системы используется газ или пар.

Чтобы получить ясное представление о законах взаимного преобразования термической и механической форм движения материи с помощью термомеханической системы, надо найти количественные связи между параметрами состояния (термический заряд, объем) и функциями состояния (температура, давление, работа, изменение внутренней энергии и т. д.) для различных условий взаимодействия системы и окружающей среды.

В общем случае состояние термомеханической системы описывается уравнениями (40)

$$T = f_1(s; v);$$

$$p = f_2(s; v)$$

или (41)

$$F(v; T; p) = 0.$$

Отсюда видно, что может быть известный произвол в выборе характера взаимодействия между системой и окружающей средой, так как одним уравнением связываются три переменные величины. Для задания конкретного *процесса*, т. е. для определения ряда состояний, через который система должна пройти, исходя из заданного начального, надо число переменных сократить до двух путем наложения на некоторые

из них дополнительных аналитических связей. Этим исключается произвол в выборе третьей переменной и сохраняется связь только между двумя переменными, которая и характеризует процесс.

Ниже рассматриваются процессы, которые получаются вследствие наложения на переменные элементарных аналитических связей, заключающихся в постоянстве значений одной из переменных. Непосредственно ясно, что таких процессов может быть четыре.

Изохорным называется процесс, когда соблюдается условие

$$dv = 0 \text{ или } v = \text{const}; \quad (387)$$

изобарный процесс получается при

$$dp = 0 \text{ или } p = \text{const}; \quad (388)$$

изотермическому процессу отвечает условие

$$dT = 0 \text{ или } T = \text{const}, \quad (389)$$

и, наконец, процесс именуется *изоэнтропийным* (или *адиабатным*), когда

$$ds = 0 \text{ или } s = \text{const}. \quad (390)$$

Необходимо отметить, что между терминами *изоэнтропийный* и *адиабатный* имеется существенная разница. Термин *изоэнтропийный* относится к случаю, когда в процессе взаимодействия между системой и окружающей средой энтропия (термический заряд) системы остается неизменной. Термин *адиабатный* соответствует случаю, когда нет перехода термического заряда через контрольную поверхность системы (на систему наложена термическая изоляция). Эта разница проявляется при необратимых процессах.

Действительно, в условиях необратимого процесса $\left(\frac{\Delta P}{P} \approx 1\right)$ при отсутствии обмена термическим зарядом (адиабатный процесс) внутри системы возникает термический заряд диссипации. В результате адиабатный процесс перестает быть процессом *изоэнтропийным*. Чтобы в этих условиях получить *изоэнтропийный* процесс, надо от системы отвести термический заряд диссипации (*изоэнтропийный* процесс перестает быть процессом *адиабатным*).

В условиях обратимого процесса термический заряд диссипации не возникает, поэтому процессы *изоэнтропийный* и *адиабатный* между собой не различаются (отсутствие обмена термическим зарядом равносильно условию постоянства величины термического заряда системы).

2. Обратимый процесс

Предполагается, что для системы удовлетворяется условие равновесности (23)

$$\frac{\Delta P}{P} \ll 1.$$

При этом система обменивается зарядом (энтропией, объемом) с окружающей средой через «мостик» (фиг. 55). Процесс обмена будет обратимым, если проводимость L_2 мостика стремится к бесконечности или длина Δx — к нулю и т. д. (§ 53). В дальнейшем, если нет специальных оговорок, принимается, что процесс обмена обратим, т. е. коэффициент полезного действия процесса равен единице (критерий необратимости равен нулю).

При обратимом характере процесса обмена напор δP (разность значений обобщенной силы на концах мостика) равен нулю. Благодаря этому нет надобности делать различие между значениями обобщенной силы (температура, давление) в системе и окружающей среде.

3. Изохорный процесс

Воспользуемся уравнением состояния идеального газа (66)

$$pv = RT.$$

Для изохорного процесса ($dv = 0$; $v = \text{const}$) из этого уравнения получаем

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} = j(v) = \text{const}. \quad (391)$$

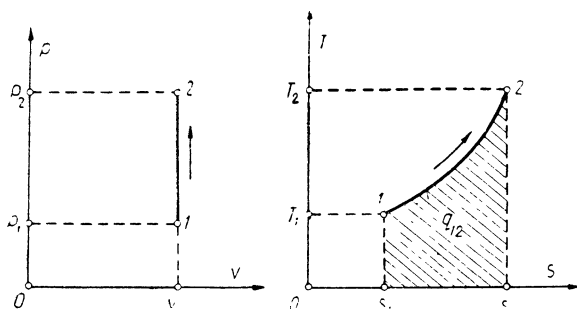
Эта формула называется *законом Шарля*. Согласно закону Шарля, при постоянном объеме давление газа пропорционально его температуре, т. е.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (392)$$

Вертикальные отрезки на диаграмме $v-p$ и кривые на диаграмме $s-T$ (фиг. 57), соответствующие изохорному процессу, носят название *изохор*.

Постоянство объема означает, что на систему наложена внешняя механическая изоляция (система не имеет механической внешней степени свободы). При этом изменение давления и температуры происходит вследствие подвода (или отвода) термического заряда (это означает, что системе сообщена одна — термическая — внешняя степень свободы).

Подвод термического заряда осуществляется от внешнего источника (среды) с температурой T . Температура системы в изохорном процессе изменяется, поэтому либо внешний источник должен обладать регулируемой температурой (при обратимом процессе температура окружающей среды должна отличаться от температуры системы на бесконечно малую величину), либо необходимо иметь бесконечно большое число внешних источников с различными температурами и пооче-



Фиг. 57. Изображение изохорного процесса на диаграммах $v - p$ и $s - T$.

редно подключать соединительный мостик системы к этим источникам так, чтобы разность температур ΔT в процессе не превышала необходимого предела (должно соблюдаться условие $\frac{\Delta T}{T} \ll 1$).

Найдем теперь необходимые связи между параметрами и функциями состояния для изохорного процесса. Уравнение закона сохранения для термомеханической системы находится из выражения (22). Имеем

$$du = dq - Adl \quad (393)$$

или

$$dq = du + Adl, \quad (394)$$

где

$$\begin{aligned} dq &= Tds; \\ dl &= pdv; \end{aligned}$$

$$A — \text{тепловой эквивалент работы} \left(A = \frac{1}{427} \text{ ккал/кгм} \right).$$

В условиях изохорного процесса

$$dl = pdv = 0.$$

Следовательно,

$$dq = du. \quad (395)$$

В § 18 было показано, что к внутренней энергии и теплоте может быть применено понятие емкости. Газ обладает двумя

связанными внутренними степенями свободы. Поэтому величина емкости должна зависеть от характера процесса. Для изохорного процесса можно написать

$$dq = c_v dT$$

и

$$du = c_v dT, \quad (396)$$

где c_v — изохорная весовая удельная теплоемкость, ккал/кг $^{\circ}$ С.

Своими классическими опытами Д. Джоуль установил, что внутренняя энергия газа не зависит ни от объема, ни от давления. Поэтому теплоемкость c_v также не зависит ни от объема, ни от давления, а является функцией только температуры. Формулой (396) можно пользоваться во всех случаях.

Из выражения

$$dq = Tds = c_v dT$$

можно найти изменение термического заряда в процессе 1 — 2. Имеем

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} = \bar{c}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,3 \bar{c}_v \lg \frac{T_2}{T_1} \text{ ккал/кг}^{\circ}\text{С}, \quad (397)$$

где $\bar{c}_v$ — среднее значение теплоемкости в интервале температур $T_2 - T_1$.

Термическая работа в процессе 1 — 2

$$q_{12} = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = \bar{c}_v (T_2 - T_1) \text{ ккал/кг}. \quad (398)$$

На диаграмме $s - T$ (фиг. 57) площадь под кривой процесса 1 — 2 соответствует термической работе q_{12} .

4. Изобарный процесс

Из уравнения состояния (66) для изобарного процесса ($dp = 0$; $p = \text{const}$) находим

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} = \varphi(p) = \text{const} \quad (399)$$

и

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}. \quad (400)$$

Эти соотношения называются *законом Гей-Люссака* (соответствующие *изобары* показаны на фиг. 58, на диаграмме $s - T$; изобары проходят менее круто, чем изохоры).

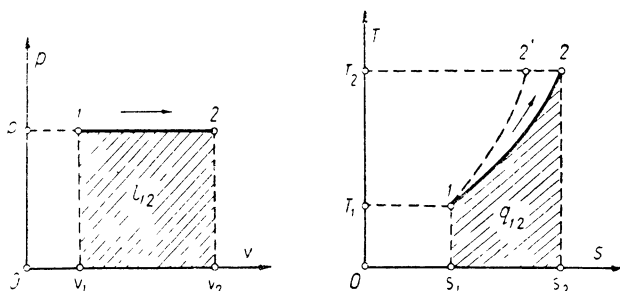
Введем новую функцию состояния

$$i = u + Apv \quad (401)$$

или

$$di = du + Apdv + Avdp, \quad (402)$$

которая носит название *энтальпии*.



Фиг. 58. Изображение изобарного процесса на диаграммах $v - p$ и $s - T$ ($1 - 2'$ — изохора).

Уравнение закона сохранения для изобарного процесса примет вид

$$dq = du + Apdv = di - Avdp = di. \quad (403)$$

Термическую работу можно определить по формуле

$$dq = c_p dT, \quad (404)$$

где c_p — изобарная весовая удельная теплоемкость, $\text{ккал/кг}^\circ\text{С}$.

Следовательно,

$$di = c_p dT. \quad (405)$$

Найдем связь между теплоемкостями c_p и c_v . Из уравнения состояния (66) для изобарного процесса получаем

$$pdv = RdT.$$

Заметим, кстати, что этим выражением определяется физический смысл газовой постоянной как удельной работы расширения 1 кг газа в процессе при постоянном давлении, отнесенной к одному градусу $\left(R = \frac{pdv}{dT} \right)$.

Подставив значение работы в уравнение закона сохранения, будем иметь

$$dq = du + ARdT$$

или

$$c_p - c_v = AR. \quad (406)$$

Это выражение называется *уравнением Майера*. Таким способом впервые был найден по опытным данным тепловой эквивалент работы A .

Определим теперь параметры и функции состояния для изобарного процесса 1—2. Имеем

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = \bar{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,3 \bar{c}_p \lg \frac{T_2}{T_1} \text{ ккал/кг}^\circ\text{C}; \quad (407)$$

$$l_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1) \text{ кгм/кг}; \quad (408)$$

$$q_{12} = i_2 - i_1 = \int_{T_1}^{T_2} di = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \bar{c}_p (T_2 - T_1) \text{ ккал/кг}; \quad (409)$$

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = \bar{c}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,3 \bar{c}_v \lg \frac{T_2}{T_1} \text{ ккал/кг}, \quad (410)$$

где $\bar{c}_p$ и $\bar{c}_v$ — средние значения теплоемкостей за процесс.

Площади под кривыми процесса соответствуют работе l_{12} и термической работе q_{12} (фиг. 58).

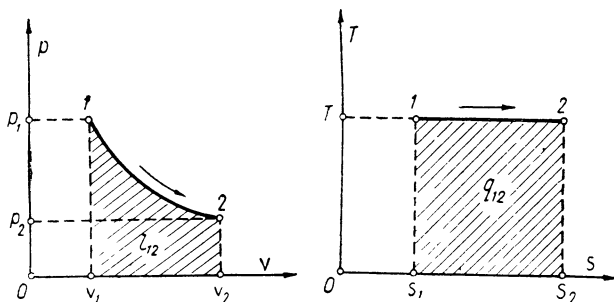
5. Изотермический процесс

Для изотермического процесса ($dT = 0$ и $T = \text{const}$) имеем

$$pv = RT = \psi(T) = \text{const} \quad (411)$$

или

$$p_1 v_1 = p_2 v_2. \quad (412)$$



Фиг. 59 Изображение изотермического процесса на диаграммах $v - p$ и $s - T$.

Эти выражения именуются *законом Бойля-Мариотта*. Соответствующие линии процесса на фиг. 59 называются *изотермами* (на диаграмме $v - p$ изотерма представляет собой равнобокую гиперболу).

Для изотермического процесса $1 \rightarrow 2$

$$du = c_v dT = 0; \quad u_1 = u_2; \quad (413)$$

$$di = c_p dT = 0; \quad i_1 = i_2; \quad (414)$$

уравнение закона сохранения

$$dq = Adl \quad (415)$$

или

$$q_{12} = Al_{12}.$$

Параметры и функции состояния определяются по формулам:

$$l_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \kappa \Gamma \text{м} / \kappa \Gamma; \quad (416)$$

$$s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T} = \frac{Al_{12}}{T} = AR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \kappa \text{кал} / \kappa \Gamma^\circ \text{C}. \quad (417)$$

Заметим, что из законов Шарля, Гей-Люссака и Бойля-Мариотта непосредственно следует уравнение состояния Клапейрона. Выпишем эти уравнения:

$$\frac{p}{T} = f(v);$$

$$\frac{v}{T} = \varphi(p);$$

$$pv = \psi(T).$$

Умножив первое на v и второе на p и разделив третье на T , будем иметь

$$\frac{pv}{T} = v f(v);$$

$$\frac{pv}{T} = p \varphi(p);$$

$$\frac{pv}{T} = \frac{\psi(T)}{T}.$$

Как видим, эти равенства совместимы только при условии, если $\frac{pv}{T}$ не зависит ни от v , ни от p и ни от T , т. е.

$$\frac{pv}{T} = \text{const.} \quad (418)$$

Это и есть уравнение состояния идеального газа.

6. Адиабатный процесс

Для адиабатного процесса ($ds = 0$ и $s = \text{const}$) уравнение закона сохранения имеет вид

$$du + A p dv = 0, \quad (419)$$

так как

$$dq = T ds = 0.$$

Из выражения (419) находим

$$dT = - \frac{A p dv}{c_v}.$$

Уравнение состояния дает

$$p dv + v dp = R dT.$$

Из двух последних выражений имеем

$$p dv \left(1 + \frac{AR}{c_v} \right) + v dp = 0.$$

Учитывая, что $AR = c_p - c_v$, окончательно получаем

$$k \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

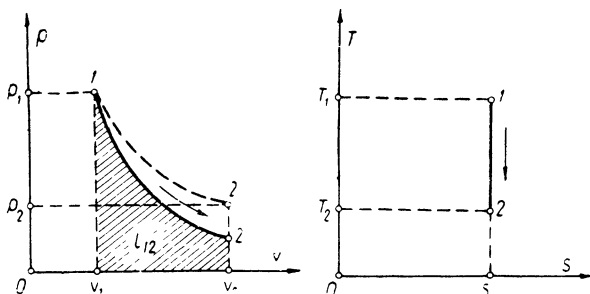
$$k \ln v + \ln p = \text{const}$$

и

$$p v^k = \text{const}, \quad (420)$$

где k — так называемый *показатель адиабаты*,

$$k = \frac{c_p}{c_v}. \quad (421)$$



Фиг. 60. Изображение адиабатного процесса на диаграммах $v - p$ и $s - T$ ($1 - 2'$ — изотерма).

Формула (420) называется *уравнением адиабаты*, или *законом Пуассона*. Для процесса $1-2$ (фиг. 60)

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k. \quad (422)$$

Соответствующие линии на диаграммах $v-p$ и $s-T$ называются *адиабатами*. Адиабата на диаграмме $v-p$ идет круче изотермы.

Работа

$$l_{12} = -\frac{1}{A} (u_2 - u_1) = -\frac{\bar{c}_v}{A} (T_1 - T_2) \text{ кГм/кГ}, \quad (423)$$

или

$$l_{12} = \frac{R}{k-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) \text{ кГм/кГ}. \quad (424)$$

Переход от выражения (423) к выражению (424) совершен на основе соотношений $c_p - c_v = AR$ и $c_p = k c_v$.

7. Политропный процесс

Рассмотренные частные изменения состояния идеального газа отличаются исключительной простотой расчетных зависимостей. Однако этих случаев бывает недостаточно, чтобы проанализировать рабочий процесс (*индикаторную диаграмму*¹) реального двигателя. Поэтому возникла идея изучать отдельные участки индикаторной диаграммы с помощью уравнения

$$pv^n = \text{const}, \quad (425)$$

очень похожего на уравнение адиабаты. Здесь n — произвольная, но постоянная величина.

Благодаря сходству уравнений (420) и (425) для работы можно написать

$$l_{12} = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) \text{ кГм/кГ}. \quad (426)$$

В дифференциальной форме это выражение выглядит следующим образом:

$$dl = -\frac{R}{n-1} dT. \quad (427)$$

Термическая работа (§ 18)

$$dq = c_n dT, \quad (428)$$

где c_n — соответствующая удельная весовая теплоемкость.

Подставив два последних выражения в уравнение закона сохранения энергии

$$dq = du + Adl,$$

¹ На практике связь между v и p газа в цилиндре двигателя находится с помощью особого прибора — индикатора.

будем иметь

$$c_n = c_v \frac{n - k}{n - 1} \text{ ккал/кг}^\circ\text{С.} \quad (429)$$

В частном случае из общих формул (425) и (429) получаются соотношения для всех предыдущих процессов. Имеем:

при $n = \pm \infty$ изохору,
 при $n = 0$ изобару,
 при $n = 1$ изотерму
 и при $n = k$ адиабату.

В связи с этим кривая, описываемая формулой (425), называется *политропой*, а соответствующий процесс — *политропным* (греческое poly — много, многое; tropos — поворот, направление).

Для определения показателя политропы n опытные точки индикаторной диаграммы изображают в логарифмической системе координат, где на осях откладывают величины $\lg v$ и $\lg p$. Выбрав две точки 1 и 2 на участке опытной кривой, который можно рассматривать как прямую линию, получим

$$n = \frac{\lg p_1 - \lg p_2}{\lg v_2 - \lg v_1}. \quad (430)$$

Эта формула находится путем логарифмирования основного уравнения политропы (425).

8. Течение газа

В рассмотренных выше процессах газ участвовал только в термических и механических взаимодействиях. Теперь будут рассмотрены условия, когда газу дополнительно предоставляется третья внешняя степень свободы — кинетическая. Уравнение закона сохранения энергии для этого случая имеет вид

$$du = dq_1 + dq_2 + dq_3, \quad (431)$$

где $dq_1 = dq$ — термическая работа.

Величины dq_2 и dq_3 для двух других степеней свободы предстоит найти. Определим вначале величину dq_2 для механической степени свободы.

В § 28 было показано, что перемещение объема dV в поле переменного давления сопровождается совершением работы

$$dQ'_2 = dVdp$$

или (для единицы веса)

$$dq'_2 = \frac{dQ'_2}{dG} = \frac{dV}{dG} dp = vdp.$$

Так была выражена работа диссипации, когда падение давления в канале на участке dx было обусловлено влиянием сил трения. Если разность dp не вызвана внутренним трением, а определяется другими причинами, то выражение для работы сохраняет свой вид, но при этом количество теплоты диссипации уже не равно dq_2' .

Работа газа на пути dx равна dq_2' лишь при условиях, когда объем dV на участке dx не изменяется (жидкость или газ рассматриваются как несжимаемые). В новых условиях газ подвергается дополнительным механическим воздействиям. Поэтому на участке dx происходит изменение объема единицы веса газа на величину dv , что соответствует дополнительной работе

$$dq_2'' = pdv.$$

Суммарная работа газа на участке dx

$$dq_2 = dq_2' + dq_2'' = vdp + pdv = d(pv). \quad (432)$$

Аналогичный результат можно получить формально, исходя из работы, которую совершает элемент объема газа dV на входе в сечение с давлением p (работа входа в систему). Имеем

$$dQ_2 = pdV$$

или (для единицы веса)

$$q_2 = \frac{dQ_2}{dG} = p \frac{dV}{dG} = pv$$

и

$$dq_2 = d(pv).$$

Для кинетической внутренней степени свободы применительно к единице веса квазиравновесной системы (§ 2)

$$dq_3 = \frac{dQ_3}{dG} = d \frac{w^2}{2g}. \quad (433)$$

Подставив величины dq_2 и dq_3 (с учетом применяемых размерностей и знаков) в уравнение (431), найдем

$$du = dq - Ad(pv) - Ad \frac{w^2}{2g}, \quad (434)$$

или

$$dq = di + Ad \frac{w^2}{2g}, \quad (435)$$

где

$$di = du + Ad(pv).$$

Уравнение (435) написано для *неподвижной системы координат*. По отношению к ней движущийся элемент обладает скоростью w .

Если газ при движении совершает техническую работу dl_τ , связанную с перемещением стенок канала (образованных, например, лопатками турбины или компрессора), то уравнение (435) переписется в виде

$$dq = di + Ad \frac{w^2}{2g} + Adl_\tau. \quad (436)$$

В этом уравнении эффекты диссипации учитываются автоматически, так как справа надо добавить величину dl_d , равную работе диссипации, а слева — величину dq_d , равную теплоте диссипации, но

$$dq_d = Adl_d.$$

Для *подвижной* (связанной с центром тяжести элемента) *системы координат* уравнение закона сохранения имеет вид

$$dq + dq_d = du + A p dv. \quad (437)$$

Если находиться внутри элемента, то факт его движения можно обнаружить только по возникновению теплоты диссипации dq_d . Поэтому в левую часть этого уравнения введена величина dq_d .

Анализ уравнений (436) и (437) позволяет сделать много важных выводов. Вычтем из выражения (436) выражение (437). Получим

$$vdp + d \frac{w^2}{2g} + dl_r + d_d = 0. \quad (438)$$

Это обобщенная форма известного из гидравлики *уравнения Бернулли*. При отсутствии трения ($dl_d = 0$) и внешней работы ($dl_\tau = 0$) уравнение принимает хорошо знакомый вид:

$$vdp + d \frac{w^2}{2g} = 0 \quad (439)$$

или (для несжимаемой жидкости, когда $v = \frac{1}{\gamma} = \text{const}$)

$$\frac{p_2 - p_1}{\gamma} + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} = 0. \quad (440)$$

Рассмотрим *адиабатное течение* ($dq = 0$). При отсутствии внешней работы из уравнения (436) находим

$$di + Ad \frac{w^2}{2g} = 0.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$\Delta i = i_1 - i_2 = A \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2g},$$

откуда

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2g}{A} \Delta i + \omega_1^2} \text{ м/сек.} \quad (441)$$

При истечении газа из резервуара скорость $\omega_1 \ll \omega_2$. Тогда можно записать

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2g}{A} \Delta i} = 91,5 \sqrt{\Delta i} \text{ м/сек.} \quad (442)$$

Этой формулой пользуются для практических расчетов.

Скорость можно выразить также через объем и давление. Для этого продифференцируем уравнение адиабаты (420) и подставим из него величину dp в формулу (439). Получаем

$$d \frac{\omega^2}{2g} = k p dv = k dl$$

или

$$\frac{\omega_2^2}{2g} - \frac{\omega_1^2}{2g} = k l_{12}.$$

Заменим здесь работу l_{12} с помощью выражения (424) и подставим затем v_2 из (422). Находим

$$\omega_2 = \sqrt{\omega_1^2 + 2g \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \beta^{\frac{k-1}{k}}\right)} \text{ м/сек,} \quad (443)$$

где

$$\beta = \frac{p_2}{p_1}. \quad (444)$$

При $\omega_1 \ll \omega_2$

$$\omega_2 = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \beta^{\frac{k-1}{k}}\right)} \text{ м/сек.} \quad (445)$$

Скорость равна нулю при $\beta = 1$ (давление p_2 на выходе из канала равно давлению p_1 в резервуаре). Максимальная скорость получается при $\beta = 0$.

Весовой расход газа через сечение 2 определяется по формуле

$$G = V_2 \dot{\gamma}_2 = \frac{V_2}{v_2} = \frac{F_2 \omega_2}{v_2} \text{ кг/сек,} \quad (446)$$

где F_2 — площадь канала во втором сечении, м^2 .

Из формул (422), (445) и (446) получаем

$$G = F_2 \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left(\beta^{\frac{2}{k}} - \beta^{\frac{k+1}{k}} \right)} \text{ кг/сек.} \quad (447)$$

Расход газа равен нулю при $\beta = 1$ (когда $p_2 = p_1$). При некотором $\beta = \beta_k$ расход достигает максимального значения $G_{\max}$. Величина β_k находится путем дифференцирования выражения (447) и приравнивания производной к нулю. Имеем

$$\beta_k = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (448)$$

При $\beta < \beta_k$ формула (447) дает неверный результат: фактический расход остается постоянным и равным $G_{\max}$, а по формуле (447) он должен уменьшаться до нуля (при $\beta = 0$).

Эффекты диссипации (трение в газе и трение о стенки канала) учитываются путем введения особого коэффициента скорости φ :

$$\omega'_2 = \varphi \omega_2 \text{ м/сек,} \quad (449)$$

где ω'_2 — фактическая скорость газа.

Коэффициент скорости для сопел паровых турбин равен 0,95.

При наличии значительных местных сопротивлений (узкое отверстие в диафрагме, задвижка и т. п.) происходит расширение газа, которое называется *дресселированием*. Скорость газа при переходе через препятствие изменяется незначительно. Поэтому в адиабатных условиях из уравнения (435) находим

$$di = 0 \text{ или } i_2 = i_1. \quad (450)$$

Энтальпия газа при дресселировании остается постоянной, но энтропия возрастает из-за возникновения теплоты диссипации. В результате давление падает от p_1 до p_2 .

В заключение рассмотрим вопрос о влиянии профиля канала на характер течения газа. Для этого напишем уравнение постоянства расхода газа по длине канала в виде

$$F \omega \gamma = \text{const.} \quad (451)$$

Прологарифмировав, а затем продифференцировав это выражение, будем иметь

$$\frac{dF}{F} + \frac{d\omega}{\omega} + \frac{d\gamma}{\gamma} = 0. \quad (452)$$

Из уравнения (439) Бернулли находим

$$g \frac{dp}{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{d\gamma} + wdw = 0.$$

В физике показывается, что для адиабатных условий

$$g \frac{dp}{d\gamma} = a^2,$$

где a — скорость звука.

Кстати, заметим, что это выражение совместно с уравнениями (67) и (420) дает

$$a = \sqrt{kgRT} \text{ м/сек.} \quad (453)$$

По этой формуле определяется скорость звука в газе.

Из уравнения (452) и преобразованной формулы Бернулли получаем

$$\frac{dw}{w} = \frac{-\frac{dF}{F}}{1 - \left(\frac{w}{a}\right)^2}. \quad (454)$$

Найденная зависимость позволяет сделать важные выводы. Допустим, что в некотором сечении канала скорость потока w равна скорости звука a . Тогда знаменатель формулы (454) обращается в нуль и при $dF \neq 0$ (канал либо сужается, либо расширяется) переход через скорость звука невозможен (dw обращается в бесконечность). Переход через скорость звука возможен только на участке, где $dF = 0$.

В дозвуковой области ($w < a$) сужение канала ($dF < 0$) ведет к росту скорости ($dw > 0$), а расширение канала ($dF > 0$) — к ее снижению ($dw < 0$). В сверхзвуковой области ($w > a$), наоборот, сужение канала ($dF < 0$) приводит к уменьшению скорости ($dw < 0$), а расширение канала — к возрастанию последней ($dw > 0$). Однако в обоих случаях переход через скорость звука невозможен.

Чтобы перейти через скорость звука, надо применить сужающийся и расширяющийся участки. Например, в сверхзвуковых соплах К. Лавалья в начале сопла имеется короткий сужающийся участок (*конфузор*), плавно переходящий в расширяющийся, конический насадок (*диффузор*), который обладает сравнительно малым углом конусности. В конфузоре скорость возрастает до скорости звука, которая получается в горловине ($dF=0$). В диффузоре происходит возрастание скорости в сверхзвуковой области.

1. Таблицы и диаграммы для паров

Для расчета изменений состояния газа были получены исключительно простые аналитические зависимости между параметрами и функциями его состояния. Это объясняется тем, что было использовано простейшее уравнение состояния (66) идеального газа. Если системой служит пар, то все формулы чрезвычайно сильно усложняются в связи с усложнением уравнения состояния. Для пара уравнение (66) непригодно, так как он используется в условиях, когда происходит изменение агрегатного состояния вещества (испарение жидкости и конденсация пара). При этом важное значение приобретают факторы, которыми пренебрегли в модели идеального газа (§ 13).

Чтобы облегчить расчеты, на практике вместо громоздких уравнений состояния пользуются соответствующими диаграммами и таблицами, которые заменяют эти уравнения (в графической и табличной форме представляют связи, содержащиеся в уравнениях состояния). Ввиду важности вопроса об уравнении состояния пара (наиболее распространенным рабочим телом служит водяной пар) основные (так называемые «скелетные») данные таблиц обсуждаются и принимаются на специальных международных конгрессах и конференциях. Промежуточные данные в таблицах заполняются на основе результатов, полученных из опытов и уравнений состояния. Вообще, табличные данные обычно характеризуются большей точностью, диаграммы — большей наглядностью и удобствами в расчетах¹.

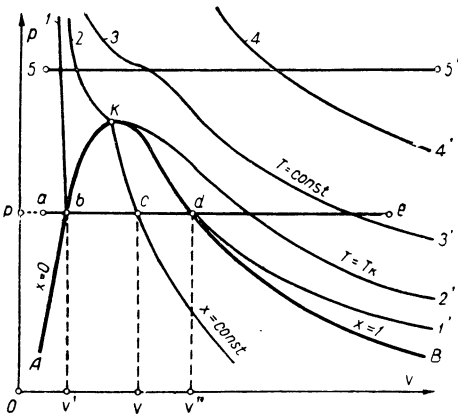
Рассмотрим различные виды диаграмм. Начнем с диаграмм $v - p$ (Т. Эндрюса) и $s - T$. На практике пар обычно производится (*генерируется*) в котлах при постоянном давлении. Поэтому проследим за изменением состояния жидкости (воды) в условиях, когда термический заряд подводится при $p = \text{const}$.

На фиг. 61 и 62 точкой a обозначено состояние воды при температуре $T = 273^\circ \text{K}$ и давлении p . Подвод термического заряда сопровождается повышением температуры и объема жидкости (линия ab). В точке b , которой отвечают $v = v'$ и $s = s'$, рост температуры прекращается. Дальнейший подвод термического заряда изменяет агрегатное состояние воды (образуется пар). Процесс парообразования bd осуществляется при постоянных p и T . В точке d вся жидкость переходит в па-

¹ У нас пользуются таблицами и диаграммами ВТИ (Всесоюзный теплотехнический институт им. Ф. Э. Дзержинского), М. П. Вукаловича (вода и водяной пар), Д. Д. Калафати и Л. З. Румшинского (углекислый газ) и др.

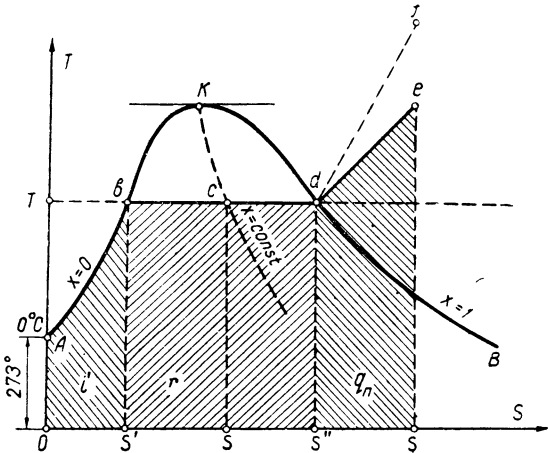
рообразное состояние. При этом $v=v''$ и $s=s''$. Дальнейший подвод термического заряда сопровождается повышением объема и температуры пара (точка d).

Таким образом, на участке ab система находится в жидком состоянии. В точке b начинается процесс парообразования



Фиг. 61. Диаграмма $v — p$ для реального газа

ния; причем количество возникшего пара еще равно нулю. На участке bd имеется *влажный насыщенный пар* (смесь жидкой и газообразной фаз, находящихся в равновесии). В точке d пар — *сухой насыщенный* (количество жидкости равно нулю).



Фиг. 62. Изображение процесса парообразования ($p = \text{const}$) на диаграмме $s — T$.

На участке de процесса он находится в *перегретом* состоянии (исключая точку d).

При охлаждении перегретого пара в условиях $p = \text{const}$ все изменения состояния системы повторяются в обратном порядке.

Процесс парообразования ae можно осуществить при различных давлениях. В результате получится геометрическое место точек b , соответствующих началу парообразования, которые дадут *кривую жидкости* AbK . Геометрическое место точек d дает *кривую сухого насыщенного пара*, или *кривую пара* BdK (на фиг. 62 процесс нагрева ab идет несколько выше кривой жидкости Ab ; ввиду малой разницы между обеими кривыми они на фигуре совмещены). *Пограничная кривая* AKB охватывает область влажного насыщенного пара и отделяет эту область от жидкости и перегретого пара.

На фиг. 61 и 62 показаны также изотермы. Из диаграмм видно, что изобары и изотермы совпадают только в области влажного насыщенного пара. На фиг. 61 изотерма, проходящая через точку K , называется *критической*. Все изотермы, идущие выше изотермы $T = T_k$ (выше критической точки K), не пересекают область влажного насыщенного пара. Это означает, что при температуре, выше критической T_k , пар нельзя превратить в жидкость.

Следует отметить, что при $T \geq T_k$ не существует различия между понятиями «жидкость», «пар» и «газ». Здесь все свойства системы с изменением параметров состояния изменяются плавно, без скачка, обусловленного парообразованием (процесс $5-5'$ на фиг. 61). Все это касается также критической точки K . Здесь систему с равным правом можно назвать и жидкостью, и паром, и газом. Что касается понятий пар и газ, то между ними вообще нет никакой принципиальной разницы.

При построении диаграмм $v - p$ и $s - T$ для удобства расчетов за нуль температуры принимается 0°C , а начальные значения энтропии— $s_0=0$, давления— $p_0=0$ (фактически давление насыщенного пара $p_0=0,00623 \text{ ата}$), энтальпии— $i_0=0$ и внутренней энергии— $u_0=0$.

На диаграммы $v - p$ и $s - T$ наносятся изохоры (на фиг. 62 показана пунктиром df), изобары, изотермы, а также некоторые другие кривые, в том числе характеризующие состав влажного насыщенного пара. Эти кривые получаются следующим образом.

Обозначим вес сухого насыщенного пара, содержащегося в 1 кг смеси, через x , тогда вес жидкости будет равен $1 - x \text{ кг}$. Удельный объем v влажного насыщенного пара в промежуточном состоянии s (фиг. 61) находится по удельному объему v' жидкости и удельному объему v'' сухого насыщенного пара с помощью формулы

$$v = (1 - x)v' + xv''$$

или

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{bc}{bd}. \quad (455)$$

Величина x называется *сухостью пара*, а величина $(1-x)$ *влажностным содержанием*.

Аналогичная картина получается для диаграммы $s-T$ (фиг. 62). Действительно, элементарная термическая работа парообразования

$$dq = rdx,$$

где r — так называемая *удельная теплота парообразования*, ккал/кг.

Количество термического заряда в состоянии s находится по формуле

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{rdx}{T}$$

или

$$s - s' = \int_0^x \frac{rdx}{T} = \frac{xr}{T}.$$

Для сухого насыщенного пара

$$s'' - s' = \frac{r}{T}.$$

Из двух последних формул получаем

$$x = \frac{s - s'}{s'' - s'} = \frac{bc}{bd}. \quad (456)$$

Диаграммы $v-p$ и $s-T$ иногда применяются при расчете процессов и циклов паровых двигателей. Линии процессов на них дают связь между параметрами и функциями состояния, площадь под кривыми соответствует работе (термической и механической).

Более распространенной является диаграмма $s-i$, предложенная Р. Молье (фиг. 63). На ней наносятся изохоры (пунктирные кривые), изобары, изотермы и линии равной сухости. С помощью диаграммы $s-i$ энтальпия (т. е. термическая работа в изобарных процессах) определяется путем непосредственного отсчета на оси ординат.

На диаграмме $s-i$ линии, отражающие процесс парообразования, прямые. Это следует из уравнения закона сохранения, которое при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ имеет вид

$$dq = du + A p dv = di - A v dp = di$$

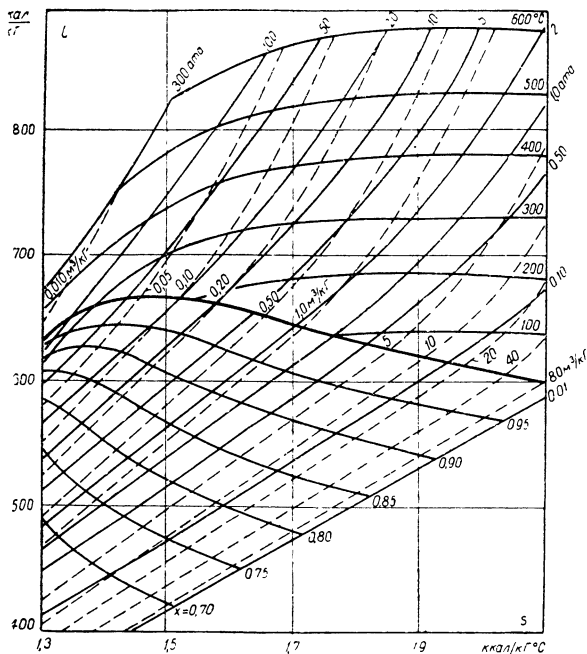
или

$$di = \text{const } ds, \quad (457)$$

так как

$$dq = Tds = \text{const } ds.$$

Уравнение (457) определяет прямую линию.



Фиг. 63. Диаграмма $s-i$ для водяного пара.

Линии равной сухости делят прямые парообразования в таком же соотношении, как это было на диаграммах $v-T$ и $s-T$, — формулы (455) и (456). Действительно, для изобарного процесса находим:

$$dq = di = rdx;$$

$$i - i' = rx;$$

$$i'' - i' = r$$

и

$$x = \frac{i - i'}{i'' - i'}. \quad (458)$$

Таблицы для паров обычно содержат все основные величины, необходимые для расчетов: p , t , v' , v'' , s' , s'' , u' , u'' , i' , i'' , r и т. д.

2. Основные процессы изменения состояния пара

Применение диаграмм и таблиц позволяет существенно упростить расчеты процессов изменения состояния пара. Рассмотрим отдельные примеры с использованием диаграммы $s-i$. Метод расчета заключается в нанесении на диаграмму кривой рассматриваемого процесса по имеющимся исходным данным. Крайние точки кривой определяют численные значения различных параметров и функций состояния для начального и конечного состояний. По этим данным с помощью уравнения закона сохранения энергии вычисляются изменение внутренней энергии Δu , термическая работа q и механическая работа l .

В случае некоторого *изохорного* процесса $1-2$ пар вначале подсушивается, а затем перегревается. Изменение внутренней энергии в процессе $1-2$

$$\Delta u = u_2 - u_1 = (i_2 - Ap_2v_1) - (i_1 - Ap_1v_1) = i_2 - i_1 - Av_1(p_2 - p_1) \text{ ккал/кг}; \quad (459)$$

термическая работа

$$q_{12} = \Delta u \text{ ккал/кг}; \quad (460)$$

механическая работа

$$l_{12} = 0. \quad (461)$$

Напомним, что величины, входящие в правую часть формулы (459), определяются из диаграммы $s-i$ по конечным точкам кривой процесса.

Для *изобарного* процесса $1-2$ находим

$$\Delta u = u_2 - u_1 = (i_2 - Ap_1v_2) - (i_1 - Ap_1v_1) = i_2 - i_1 - Ap_1(v_2 - v_1) \text{ ккал/кг}, \quad (462)$$

$$q_{12} = i_2 - i_1 \text{ ккал/кг} \quad (463)$$

$$l_{12} = p_1(v_2 - v_1) \text{ кгм/кг}. \quad (464)$$

В случае *изотермического* процесса $1-2$ имеем

$$\Delta u = u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - A(p_2v_2 - p_1v_1) \text{ ккал/кг}; \quad (465)$$

$$q_{12} = T_1(s_2 - s_1) = (273 + t_1)(s_2 - s_1) \text{ ккал/кг} \quad (466)$$

и

$$l_{12} = \frac{1}{A} (q_{12} - \Delta u) \text{ кгм/кг}. \quad (467)$$

В *адиабатном* процессе $1-2$:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - A(p_2v_2 - p_1v_1) \text{ ккал/кг}; \quad (468)$$

$$l_{12} = -\frac{1}{A} \Delta u \text{ кГм/кГ}; \quad (469)$$

$$q_{12} = 0. \quad (470)$$

Заметим, что уравнение адиабаты (420) для расчета процесса адиабатного изменения состояния пара неприменимо, однако при грубых приближенных расчетах иногда пользуются эмпирической формулой

$$pv^k = \text{const}, \quad (471)$$

где k — показатель, величина которого для перегретого пара равна 1,3, а для насыщенного пара вычисляется по приближенной формуле Г. Цейнера

$$k = 1,035 + 0,1 x_1 \quad (472)$$

(здесь x_1 — начальная сухость пара).

3. Течение пара

В технике широко применяются процессы течения пара (в паровых турбинах и других устройствах). При расчетах скорости с помощью диаграммы $s-i$ очень удобна формула (442), выражающая скорость через изменение энтальпии.

Расчет процесса течения пара с помощью формул § 59, в которые входит показатель адиабаты, приближенно выполняется для перегретого пара при значении $k = 1,3$ и для влажного пара при значении k , определяемом формулой (472).

§ 61. ЦИКЛ КАРНО

1. Описание цикла

Рассмотренные в § 59 и 60 отдельные процессы изменения состояния системы позволяют составить из них различные круговые процессы (циклы), с помощью которых осуществляются взаимные преобразования термической и механической форм движения материи. Основным циклом, имеющим фундаментальное значение для теории теплового двигателя, является цикл, предложенный С. Карно в цитированной выше работе (стр. 282). Анализ *цикла Карно* позволяет установить главные принципы, лежащие в основе второго метода взаимных преобразований различных форм движения материи.

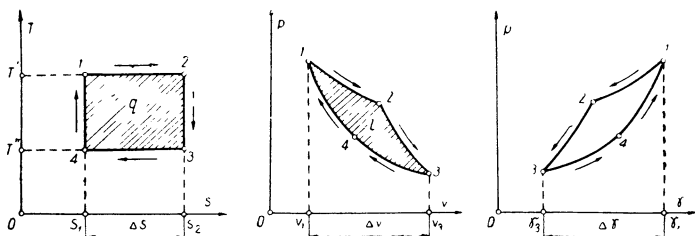
Цикл Карно состоит из четырех кривых — двух изотерм и двух адиабат. Процесс осуществляется между двумя резервуарами (источниками) термического заряда с температурами T' и T'' (фиг. 64). Вначале к системе от источника T' через со-

единительный мостик подводится термический заряд в количестве (изотермический процесс 1—2)

$$\Delta s = s_2 - s_1.$$

При этом совершается термическая работа

$$q' = T' \Delta s. \quad (473)$$



Фиг. 64. Изображение цикла Карно на диаграммах $s-T$, $v-p$ и $\gamma-p$.

Затем (в точке 2) мостик убирается (система отключается от резервуара T') и происходит адиабатное изменение состояния системы (расширение газа в процессе 2—3) до точки 3, где система с помощью мостика подключается ко второму резервуару с температурой T'' . В этот резервуар в изотермическом процессе сжатия 3—4 поступает прежнее количество термического заряда $\Delta s = s_2 - s_1$, причем совершаемая термическая работа

$$q'' = T'' \Delta s. \quad (474)$$

Наконец, система отключается от второго резервуара и в процессе адиабатного сжатия 3—4 ее температура вновь повышается до значения T' .

В процессах 1—2 и 2—3 объем системы возрастает на величину

$$\Delta v = v_3 - v_1.$$

При этом система совершает против сил окружающей среды механическую работу l' . Если среднее значение давления в системе за процесс 1—2—3 обозначить через p' , то

$$l' = p' \Delta v. \quad (475)$$

В процессах 3—4 и 4—1 объем системы убывает на ту же величину Δv . При этом окружающая среда совершает над системой механическую работу

$$l'' = p'' \Delta v, \quad (476)$$

где p'' — среднее давление в системе за процесс $3-4-1$ (величина p'' меньше p').

Как видим, в точке 1 обобщенные заряды (энтропия и объем) приобретают прежние значения, система приходит в исходное состояние, цикл замыкается. Никаких изменений в ней обнаружить невозможно.

Но что же при этом происходит в окружающей среде? В окружающей среде термический заряд в количестве Δs за цикл перешел с верхнего уровня (из первого источника T') на нижний уровень (во второй источник T''). При этом разность термических работ

$$q = q' - q'' = (T' - T'') \Delta s \quad (477)$$

была затрачена на то, чтобы второй обобщенный заряд (объем) в количестве Δv перешел с нижнего уровня давлений p'' на верхний уровень давлений p' (выражаясь точнее, следует иметь в виду не перенос объема Δv , а перенос удельного веса $\Delta \gamma$, как это видно из фиг. 64 справа).

Избыточная работа переноса второго заряда

$$l = l' - l'' \quad (478)$$

(находится по площадям на диаграмме $v - p$) в точности равна избыточной работе термического заряда. Это следует из уравнения закона сохранения энергии (349) для кругового процесса. Имеем

$$q = Al. \quad (479)$$

Таким образом, в результате кругового процесса количественно возрастает механическая форма движения материи и убывает термическая форма движения. Это происходит благодаря подъему субстрата переноса для механических явлений с нижнего на верхний уровень давлений вследствие опускания термического заряда с верхнего на нижний уровень температур.

2. Химический потенциал для механических явлений

Заметим, что в соответствии с уравнением состояния (79) под субстратом переноса для механических явлений можно понимать не только удельный объем v , но также и удельный вес γ (объемную концентрацию газа). Тогда вместо давления p движущей силой переноса должна служить некоторая другая обобщенная сила, которую можно условно назвать, «химическим потенциалом» μ . Определенный таким образом химический потенциал нетрудно выразить через давление.

Действительно, предположим, что в самом простейшем случае количество вещества в системе не изменяется ($G =$

$=\text{const}$), а изменяется только объем ($V=\text{var}$). При этом механическая работа, выраженная через давление,

$$dL = p dV. \quad (480)$$

Та же работа, выраженная через химический потенциал,

$$dQ = \mu d\gamma = \mu d\left(\frac{G}{V}\right),$$

или

$$dQ = -\frac{G}{V^2} \mu dV. \quad (481)$$

Приращения dV и $d\gamma$ в данном процессе имеют различные знаки. Поэтому, приравнявая правые и левые части формул (480) и (481), получим

$$-p dV = -\frac{G}{V^2} \mu dV$$

или

$$\mu = \frac{V^2}{G} p. \quad (482)$$

Такое выражение получает химический потенциал при $G=\text{const}$ и $V=\text{var}$. Если объем системы не изменяется, а изменяется количество вещества ($G=\text{var}$), то химический потенциал выразится через давление по-другому (сложнее). В самом общем случае, когда изменяются объем и количество вещества ($V=\text{var}$ и $G=\text{var}$), выражение получается еще более сложным.

Цикл Карно, изображенный в координатах $\gamma-p$ на фиг. 64, не позволяет определить работу непосредственно по площади диаграммы. Если этот цикл изобразить в координатах $\gamma-\mu$, то площадь диаграммы будет в точности соответствовать работе.

Возможность представления механической работы в виде

$$dQ = \mu d\gamma \quad (483)$$

лишний раз подтверждает справедливость идей, высказанных в § 42, о наличии известной свободы выбора обобщенных сил и зарядов. Важно лишь, чтобы произведение обобщенной силы на элементарный обобщенный заряд давало обобщенную работу, входящую в уравнение (22) закона сохранения энергии.

3. Коэффициент полезного действия

В цикле Карно полезной следует считать термическую работу $q = A l$, являющуюся количественной мерой превращения

термической формы движения материи в механическую. Коэффициент полезного действия цикла находится как отношение величины q к работе q' выхода термического заряда Δs из источника T' . Имеем

$$\eta_1 = \frac{Al}{q'} = \frac{q}{q'} = \frac{(T' - T'') \Delta s}{T' \Delta s} = 1 - \frac{T''}{T'}, \quad (484)$$

или

$$\eta_1 = \frac{\Delta T}{T'}, \quad (485)$$

где

$$\Delta T = T' - T''.$$

Заметим, что такой результат получается лишь при обратимых процессах.

4. Теорема Карно

Из выражения (484) видно, что коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от рода рабочего тела и конструктивных особенностей теплового двигателя, а целиком определяется значениями абсолютных температур резервуаров с термическим зарядом. Этот вывод составляет содержание так называемой *теоремы Карно*.

5. Анализ цикла Карно

Эффективность процесса преобразования термической формы движения материи в механическую определяется температурами верхнего T' и нижнего T'' источников. Коэффициент полезного действия цикла может быть равен единице только при условии, что $T'' \rightarrow 0$ или $T' \rightarrow \infty$. Такие условия на практике не осуществимы. Поэтому в реальных условиях к. п. д. цикла будет меньше единицы.

Эффективность процесса зависит от разности температур $\Delta T = T' - T''$ — формула (485). В пределе при $T' = T''$ к. п. д. обращается в нуль и преобразования различных форм движения материи становятся невозможными. Это значит, что для осуществления процессов преобразования нельзя воспользоваться только одним резервуаром термического заряда, обладающим определенной температурой T . Такая же картина наблюдается в первом методе преобразования (термокинетика).

Нетрудно показать, что коэффициент полезного действия цикла Карно является наивысшим среди к. п. д. всех других циклов, осуществляемых в одинаковых пределах изменения температуры и энтропии. Действительно, опишем вокруг произвольного цикла $ABCD$ (фиг. 65) цикл Карно (1—2—3—4). Для цикла Карно имеем

$$\eta_1 = 1 - \frac{T''}{T'} = 1 - \frac{q''}{q'}.$$

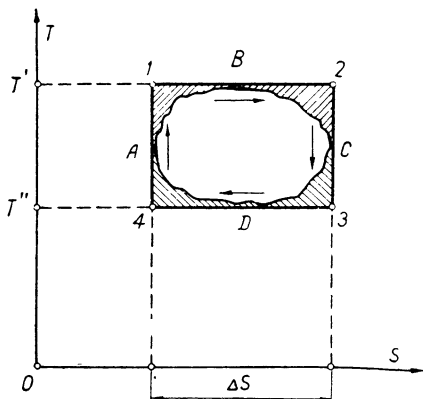
Для произвольного цикла

$$\eta_{11} = 1 - \frac{q_1''}{q_1'}.$$

Из фиг. 65 видно, что переход от цикла Карно к произвольному циклу влечет за собой уменьшение знаменателя дроби ($q_1' < q'$) и увеличение числителя ($q_1'' > q''$). Следова-

тельно,

$$\eta_{11} < \eta. \quad (486)$$



• Фиг. 65. Сравнение произвольного цикла с циклом Карно.

При наличии заданных температурных границ цикл Карно определяет максимально возможную эффективность процесса превращения (речь идет о превращении термической формы движения в механическую). Сравнение к. п. д. данного реального цикла с к. п. д. цикла Карно позволяет установить степень отклонения реальных условий превращения от условий идеальных (определяемых циклом Карно).

Обычно реальные циклы сильно отличаются от идеального цикла Карно.

6. Влияние необратимости

Наличие эффектов диссипации заметно уменьшает эффективность превращений. В общем случае диссипация может наблюдаться в мостиках, соединяющих систему с окружающей средой, и в самой системе. На основе соотношений, приведенных во втором разделе книги, можно найти к. п. д. цикла Карно с учетом эффектов необратимости.

Для простоты предположим, что потери на трение имеются только в мостиках, соединяющих систему с источниками термического заряда T' и T'' . Все остальные элементы теплового двигателя эффектов необратимости не дают. Этот пример хорошо демонстрирует влияние различных факторов и подход к определению к. п. д. цикла.

Из источника T' выходит термический заряд в количестве $\Delta s'$ (фиг. 66). Проходя через мостик с трением, термический заряд возрастает на величину $\Delta s'_d$, так что в систему в процессе 1—2 попадает заряд

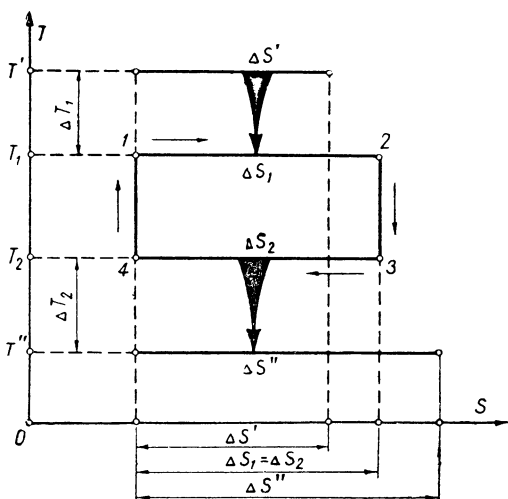
$$\Delta s_1 = \Delta s' + \Delta s'_d.$$

Термическая работа выхода заряда из источника T'

$$q' = T' \Delta s';$$

работа входа заряда в систему (§ 30)

$$q_1 = T_1 \Delta s_1 = q'.$$



Фиг. 66. Схема необратимого цикла Карно.

Внутри системы диссипации нет, поэтому из системы в процессе $3-4$ выходит термический заряд

$$\Delta s_2 = \Delta s_1.$$

В резервуар T'' входит термический заряд

$$\Delta s'' = \Delta s_2 + \Delta s_{\text{д}},$$

где $\Delta s_{\text{д}}$ — термический заряд диссипации, возникший во втором мостике.

Работа выхода заряда Δs_2 из системы

$$q_2 = T_2 \Delta s_2,$$

работа входа заряда в резервуар T''

$$q'' = T'' \Delta s'' = q_2.$$

Коэффициент полезного действия цикла может быть определен по формуле

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q'} = \frac{q' - q''}{q'} = 1 - \frac{q''}{q'}. \quad (487)$$

Как видим, форма общего выражения к. п. д. не изменилась, но существо дела содержит уже новые черты. Подставим сюда необходимые значения величин. Имеем

$$\gamma_1 = 1 - \frac{T'' \Delta s''}{T' \Delta s'} . \quad (488)$$

В отличие от обратимого цикла Карно — формула (484) — здесь имеется отношение количества заряда $\Delta s''$, вошедшего в резервуар T'' , к количеству заряда $\Delta s'$, вышедшего из резервуара T' . При наличии трения в мостиках это отношение всегда больше единицы. Следовательно, к. п. д. рассматриваемого необратимого цикла всегда меньше к. п. д. идеального цикла Карно.

Выразим величину $\Delta s''$ через заряд $\Delta s'$ и термические заряды диссипации. Имеем

$$\Delta s'' = \Delta s_2 + \Delta s''_d = \Delta s' + \Delta s'_{d'} + \Delta s''_{d''}.$$

Величина (§ 29)

$$\Delta s'_{d'} = \frac{\Delta T_1 \Delta s'}{T_1};$$

величина

$$\Delta s''_{d''} = \frac{\Delta T_2}{T''} \left(\Delta s' + \frac{\Delta T_1 \Delta s'}{T_1} \right),$$

где

$$\Delta T_1 = T' - T_1;$$

$$\Delta T_2 = T_2 - T''.$$

Следовательно,

$$\Delta s'' = \Delta s' \left(1 + \frac{\Delta T_1}{T_1} \right) \left(1 + \frac{\Delta T_2}{T''} \right)$$

и

$$\gamma_1 = 1 - \frac{T''}{T'} \left(1 + \frac{\Delta T_1}{T_1} \right) \left(1 + \frac{\Delta T_2}{T''} \right), \quad (489)$$

или (после некоторых преобразований)

$$\gamma_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (490)$$

С уменьшением эффектов диссипации, т. е. с уменьшением разностей ΔT_1 и ΔT_2 к. п. д. необратимого цикла возрастает. В пределе при $\Delta T_1 = \Delta T_2 = 0$ цикл становится идеальным (обратимым).

7. Абсолютная шкала температуры

Первоначально шкала абсолютной температуры T была установлена в опытах с газами — уравнение (66). Но затем потребовалось термическую работу dQ также выразить через температуру T — формула (20). Очевидно, во втором случае величина T не должна зависеть от каких бы то ни было индивидуальных свойств тел. Поэтому возник вопрос об определении универсальной шкалы температуры и о сопоставлении этой шкалы с эмпирической газовой шкалой.

Впервые на возможность использования для этих целей цикла Карно указал В. Томсон (лорд Кельвин), именем которого названа абсолютная шкала температуры. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Пусть некоторая система совершает обратимый цикл Карно между источниками T' и T'' (фиг. 64). В качестве температур T' и T'' могут быть выбраны температуры кипения воды и плавления льда. Для осуществления цикла нет надобности измерять температуры T' и T'' (т. е. уже иметь шкалу), а важно лишь поддерживать их на определенном уровне, что возможно сделать с помощью *термоскопа* — прибора, который позволяет судить о том, какое из тел имеет большую температуру, а какое — меньшую и есть ли изменения температуры.

Из опыта определяются термические работы q' и q'' . Это можно сделать без измерения температуры (калориметрическим способом). Тогда с помощью выражения для к. п. д. обратимого цикла Карно можно найти:

$$\eta_1 = \frac{q' - q''}{q'} = \frac{T' - T''}{T'},$$

$$T' = \frac{q'}{q} \Delta T \quad (491)$$

и

$$T'' = \frac{q''}{q} \Delta T, \quad (492)$$

где

$$q = q' - q'';$$

$$\Delta T = T' - T''.$$

Если бы выполнить такой эксперимент, то получились бы следующие результаты:

$$T' = 3,7316 \Delta T$$

и

$$T'' = 2,7316 \Delta T.$$

Аналогичные зависимости можно найти на основе анализа газовой шкалы. Таким образом, обе шкалы совпадают.

По международному соглашению интервал ΔT разбит на 100 делений. Это означает, что абсолютный нуль температуры сдвинут относительно точки плавления льда вниз на $273,16^\circ$. Связь между стоградусной шкалой и абсолютной выражается формулой

$$T = 273,16 + t^\circ\text{K}. \quad (493)$$

В настоящее время удалось достичь температур, которые всего на несколько тысячных долей градуса выше абсолютного нуля.

8. Обратный цикл Карно

Предположим, что цикл Карно осуществляется не в направлении $1-2-3-4$, как указано стрелками на фиг. 64, а в обратном направлении. Вначале термический заряд подводится к системе от резервуара T'' в процессе $4-3$, затем система адиабатно сжимается (процесс $3-2$) и отдает этот заряд резервуару T' (процесс $2-1$). В результате адиабатного расширения система вновь приводится в исходное состояние 4 (процесс $4-1$).

Такой цикл называется *обратным*. В нем все эффекты, создаваемые в окружающей среде, меняют свой знак. Термический заряд поднимается с нижнего уровня температуры T'' на верхний T' , а объем (удельный вес) переходит с верхнего уровня давлений p' на нижний p'' . В данном случае механическая форма движения превращается в термическую.

Машины, в которых осуществляется обратный круговой процесс, применяются двояко. Если главным объектом приложения процесса является резервуар T'' (холодное тело), то соответствующую машину называют *холодильной*. Ее используют для получения льда, хранения продуктов, охлаждения помещений и т. п. Если главным объектом приложения процесса является резервуар T' (более теплое тело), то машину называют *тепловым насосом*. Тепловые насосы применяются для отопительных целей, когда имеется дешевая механическая работа.

Сравнительный анализ прямого и обратного циклов Карно показывает, что процессы обмена зарядами между верхним и нижним резервуарами являются обратимыми (заряд может переходить как с верхнего уровня на нижний, так и с нижнего уровня на верхний). Это объясняется использованием системы с двумя связанными внутренними степенями свободы. Элемент необратимости вносится в процесс только эффектами диссипации (трения), которые рассмотрены в предыдущем разделе книги.

§ 62. ОБОБЩЕННЫЙ ЦИКЛ

1. Коэффициент полезного действия

По типу цикла Карно можно построить аналогичные *прямоугольные циклы*, позволяющие осуществлять взаимные преобразования различных форм движения материи. Для этого надо располагать системой, обладающей не менее, чем двумя связанными внутренними степенями свободы. Общий принцип преобразования движения во всех случаях остается одним и тем же (§ 54). Меняются лишь способы практического осуществления соответствующих циклов.

Предположим, что система обладает необходимым числом связанных внутренних степеней свободы. Тогда *Для каждой*

из связанных степеней свободы можно предложить цикл, состоящий из четырех процессов, два из которых соответствуют постоянным значениям обобщенной силы P' и P'' , а два других — постоянным значениям обобщенного заряда e_1 и e_2 (фиг. 67).

Коэффициент полезного действия такого цикла определится общим выражением

$$\eta = \frac{q' - q''}{q'} = 1 - \frac{q''}{q'} = 1 - \frac{P''}{P'}, \quad (494)$$

где работа выхода заряда Δe из резервуара P'

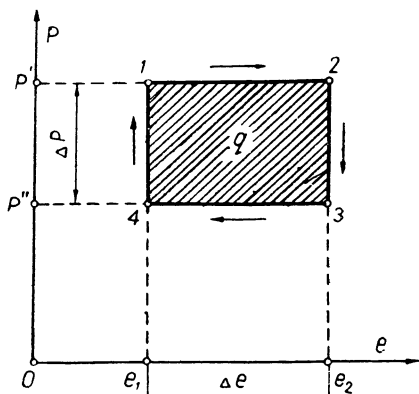
$$q' = P' \Delta e;$$

работа входа заряда Δe в резервуар P''

$$q'' = P'' \Delta e;$$

полезная работа

$$q = q' - q''.$$



Фиг. 67. Схема обобщенного прямоугольного цикла.

Нетрудно показать, что к. п. д. данного цикла является максимальным среди всех циклов, осуществляемых в том же интервале изменения значений обобщенной силы $\Delta P = P' - P''$ и обобщенного заряда Δe .

С помощью этого цикла можно построить абсолютную шкалу обобщенной силы точно таким же способом, как это было сделано в предыдущем параграфе, т. е.

$$P' = \frac{q'}{q} \Delta P \quad (495)$$

и

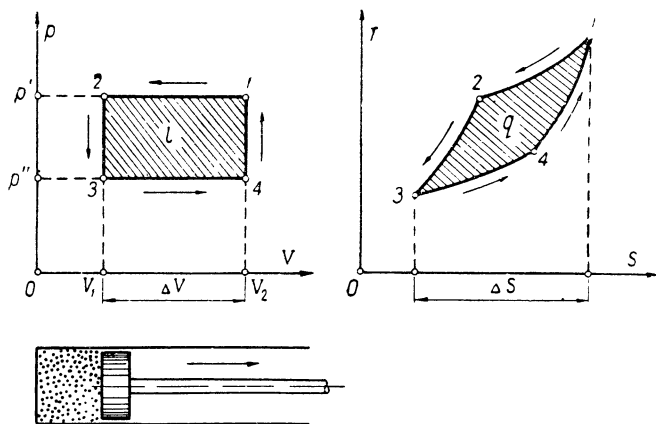
$$P'' = \frac{q''}{q} \Delta P, \quad (496)$$

где отношения $\frac{q'}{q}$ и $\frac{q''}{q}$ находятся из опыта и величина ΔP является базовой разностью значений обобщенной силы.

2. Термомеханическая система

В качестве наиболее простого примера можно привести обобщенный прямоугольный цикл, осуществляемый в координатах $v - p$ с газом, который представляет собой типичную систему с двумя связанными внутренними степенями свободы — термической и механической. Для этого на фиг. 67 под обобщенной силой P надо понимать давление p , а под обобщенным зарядом e — удельный объем v .

Соответствующий цикл изображен на фиг. 68. Он отвечает наиболее выгодному процессу преобразования механической



Фиг. 68. Схема прямоугольного цикла для механической степени свободы газа.

формы движения материи в термическую при заданном интервале изменения давления $\Delta p = p' - p''$ и объема $\Delta V = V_2 - V_1$.

$$\eta = 1 - \frac{p''}{p'} \quad (497)$$

Необходимо отметить, что прямоугольный цикл, который изображен на фиг. 68, является значительно более эффективным, чем обратный цикл Карно, осуществляемый в тех же границах давлений и объемов.

3. Другие примеры обобщенных циклов

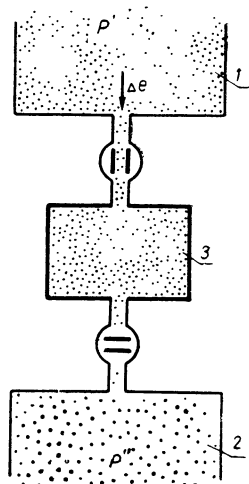
Термомеханическая система является очень характерной и весьма распространенной. Однако результаты, которые были получены выше, справедливы только для одного частного случая, когда определенная порция газа подвергается сжатию и расширению. Такой процесс часто осуществляется в цилиндре с поршнем (фиг. 68).

Очевидно, если изменить машину (преобразователь), с помощью которой преобразуются различные формы движения материи, то газ можно заставить участвовать совсем в других процессах преобразования. Рассмотрим такие процессы, при этом возьмем преобразователь (машину), позволяющий использовать любые системы, состояние которых описывается общим уравнением состояния (79). Из многих вариантов преобразователя остановимся на самом простом, представляющем собой тело постоянного объема, которое может попеременно сообщаться с резервуарами обобщенного заряда E и термического заряда S .

В качестве первого частного случая исследуем обобщенный (прямоугольный) цикл, обладающий наибольшей эффективностью преобразования данной формы движения материи в термическую при наличии определенной разности обобщенных сил

$$\Delta P = P' - P''.$$

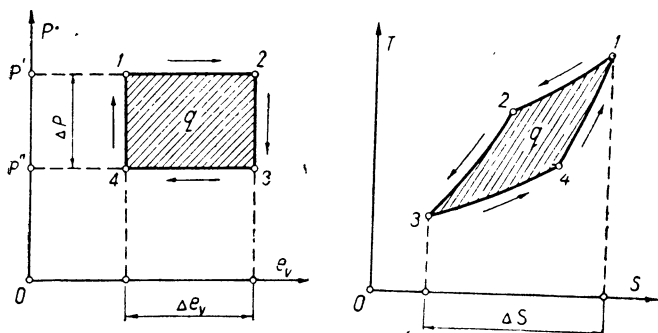
Для этого случая преобразователь изображен на фиг. 69. Он может попеременно соединяться с резервуарами заряда, обладающими значениями обобщенной силы P' и P'' . Если обобщенным зарядом служит удельный вес γ газа, то системой является полный сосуд, а соединительными мостиками—трубки с краниками. Для элек-



Фиг. 69. Схема преобразователя: 1 — резервуар заряда P' ; 2 — резервуар заряда P'' ; 3 — система.

трической степени свободы системой является кусок металла, а мостиками—тонкие проводники с размыкателями. Для диффузионных явлений системой служит растворитель, а мостиками — каналы с краниками, заполненные тем же растворителем, и т. п. Иными словами, для каждой конкретной степени свободы подбирается свое тело, но принципиальная схема преобразователя остается неизменной.

Обобщенный прямоугольный цикл для описанного преобразователя изображен на фиг. 70. В состоянии 1 система под-



Фиг. 70. Схема прямоугольного цикла для данной степени свободы системы.

ключается к резервуару P' . В процессе 1—2 путем отвода термического заряда в систему засасывается заряд Δe_v (например, газ). В точке 2 система отключается от резервуара, но отвод термического заряда не прекращается. В результате при постоянном e_v происходит уменьшение обобщенной силы P и температуры T (процесс 2—3). В точке 3 система подключается ко второму резервуару и благодаря подводу термического заряда в резервуар P'' передается обобщенный заряд Δe_v (процесс 3—4). Дальнейший нагрев при постоянном e_v (процесс 4—1) приводит систему в исходное состояние.

В результате осуществления цикла в окружающей среде некоторое количество обобщенного заряда Δe_v оказывается переданным сверху вниз (из резервуара P' в резервуар P''). При этом совершается избыточная работа

$$q = q' - q'' = P' \Delta e_v - P'' \Delta e_v = \Delta P \Delta e_v.$$

Определенное количество термического заряда Δs передается снизу вверх, причем

$$q_s = q'_s - q''_s = T' \Delta s - T'' \Delta s = \Delta T \Delta s,$$

где T' — средняя температура за процесс 1—2—3;

T'' — средняя температура за процесс 3—4—1.

Очевидно,

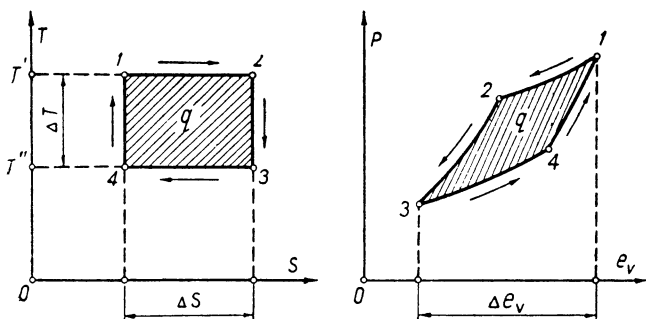
$$q = q_s.$$

Это равенство выражает тот факт, что некоторое количество данной формы движения было преобразовано в термическую.

Коэффициент полезного действия цикла

$$\eta_1 = \frac{q' - q''}{q'} = 1 - \frac{P''}{P'}. \quad (498)$$

Если провести цикл в обратном направлении (процесс 4—3—2—1), то заряд Δe_v (газ, масса, электрический заряд и



Фиг. 71. Схема прямоугольного цикла для термической степени свободы системы.

т. д.) будет передаваться с нижнего уровня на верхний, а термический заряд Δs — с верхнего уровня на нижний (обратный цикл). Такого рода преобразование может найти практическое применение.

Вторым частным случаем является прямоугольный цикл для термической степени свободы (фиг. 71). Этот цикл является наиболее эффективным в условиях преобразования термической формы движения материи в другие формы движения при заданном температурном интервале

$$\Delta T = T' - T''.$$

Механизм преобразования остается прежним (фиг. 69), только резервуары термического заряда имеют теперь постоянные температуры T' и T'' , а резервуары заряда E обладают регулируемыми величинами P или имеет место бесконечное множество резервуаров с различными значениями P .

Согласно фиг. 71, коэффициент полезного действия цикла

$$\eta_1 = 1 - \frac{T''}{T'}. \quad (499)$$

В результате осуществления этого цикла некоторое количество термического заряда Δs передается сверху вниз и не-

которое количество обобщенного заряда Δe_i — снизу вверх. Цикл, обратный данному, пойдет в направлении $4-3-2-1$.

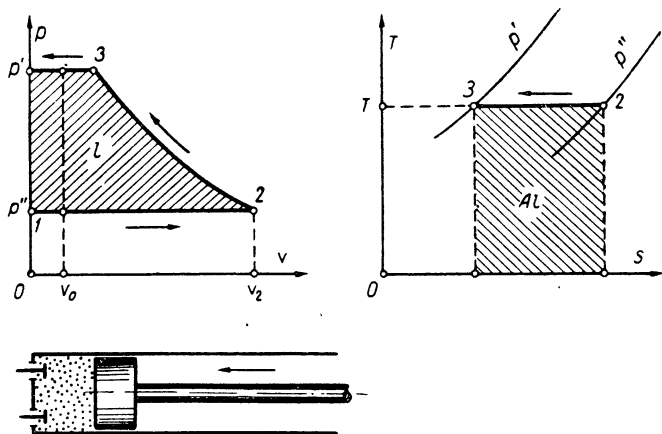
Сравнение циклов, изображенных на фиг. 70 и 71, позволяет уяснить разницу между прямым и обратным циклами и между прямоугольными циклами, которые строятся для различных связанных внутренних степеней свободы системы.

§ 63. ЦИКЛЫ КОМПРЕССОРА И ДВИГАТЕЛЕЙ

1. Цикл компрессора

Преобразователь, изображенный на фиг. 69 и работающий по обратному обобщенному циклу (фиг. 70), является наиболее эффективным устройством для сжатия газа от давления p'' до давления p' . Но процессы подвода и отвода термического заряда отличаются малой интенсивностью. Поэтому для практических целей преобразователь использовать нецелесообразно.

В технике для сжатия газа широко применяются устройства, именуемые *компрессорами*. Рассмотрим работу поршневого компрессора, в котором сжатие происходит в изотермическом процессе (с отводом термического заряда).



Фиг. 72. Схема цикла компрессора в координатах $v - p$ и $s - T$.

При движении поршня вправо (фиг. 72) происходит засасывание газа через клапан (процесс $1-2$). В точке 2 всасывающий клапан закрывается, и газ сжимается в изотермическом процессе $2-3$. В точке 3 открывается выпускной клапан и поршень выталкивает сжатый газ из цилиндра.

Работа, затрачиваемая на сжатие,

$$l = - \int_{p''}^{p'} v dp \text{ кгм/кг}, \quad (500)$$

или

$$l = - RT \int_{p''}^{p'} \frac{dp}{p} = - RT \ln \frac{p'}{p''} \text{ кгм/кг}. \quad (501)$$

Этот результат соответствует выражению (416) для работы изотермического сжатия.

Количество теплоты, которую надо отводить от газа, эквивалентно затраченной работе, т. е.

$$q = Al \text{ ккал/кг}. \quad (502)$$

В действительных условиях поршень не доходит до крайнего левого положения (ему мешают клапаны). Поэтому часть сжатого газа объемом v_0 (так называемое вредное пространство) остается в цилиндре и вновь принимает участие в процессе. Это снижает эффективность работы компрессора.

Кроме того, на практике не удастся осуществить чистый изотермический процесс. Процесс сжатия скорее напоминает адиабату, чем изотерму. Это приводит к увеличению работы сжатия (так как адиабата идет круче, чем изотерма) и повышению конечной температуры газа. Чтобы устранить отмеченный недостаток, применяют многоступенчатое (последовательное) сжатие с промежуточным охлаждением газа.

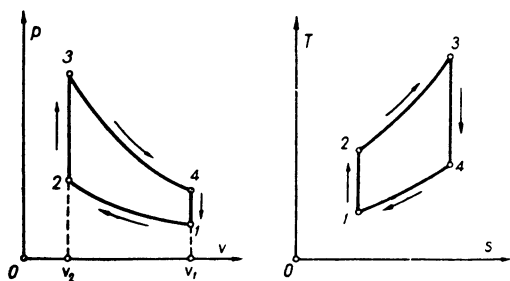
2. Циклы двигателей внутреннего сгорания

В технике чрезвычайно широко распространены поршневые двигатели, в которых теплота выделяется непосредственно в цилиндре в процессе сгорания топлива. Отсюда они получили наименование *двигателей внутреннего сгорания*. Идеализированными циклами двигателей внутреннего сгорания являются следующие основные циклы.

Первый цикл соответствует подводу тепла в процессе при постоянном объеме. Идея работы двигателя по этому циклу была впервые высказана французским инженером А. Бо де Роша в 1862 г. и осуществлена Н. Отто в 1876 г. Соответствующий цикл иногда называют *циклом Отто*.

Цикл состоит из двух адиабат и двух изохор (фиг. 73). Засосанная в цилиндр горючая смесь (смесь воздуха с парами бензина и т. п.) подвергается сжатию. На схеме это соответствует адиабатному процессу 1—2. В изохорном процессе 2—3 к системе подводится тепло. Это осуществляется путем воспламенения горючей смеси от электрической искры. Процесс

3—4 соответствует адиабатному расширению продуктов сгорания (так называемый рабочий ход). Изохорный процесс 4—1, замыкающий цикл, соответствует отводу теплоты. На практике продукты сгорания выбрасываются наружу.



Фиг. 73 Схема цикла Отто.

Коэффициент полезного действия цикла определяется по общей формуле

$$\gamma_l = 1 - \frac{q''}{q'}.$$

Здесь для изохорного процесса 2—3

$$q' = c_v(T_3 - T_2);$$

для изохорного процесса 4—1

$$q'' = c_v(T_4 - T_1).$$

Следовательно,

$$\gamma_l = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Для адиабатных процессов 1—2 и 3—4 находим

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} = \varepsilon^{k-1},$$

где ε — так называемая *степень сжатия*,

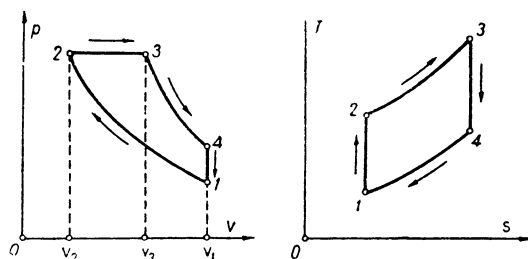
$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2}. \quad (503)$$

Окончательно получаем

$$\gamma_l = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \quad (504)$$

Из этой формулы видно, что к. п. д. цикла Отто зависит только от степени сжатия (и от свойств системы через показатель k). С ростом степени сжатия к. п. д. цикла возрастает.

Второй цикл соответствует подводу тепла в процессе при постоянном давлении. Р. Дизель, пытаясь осуществить двигатель, работающий по циклу Карно, в 1897 г, создал новый двигатель, названный его именем.



Фиг. 74. Схема цикла Дизеля.

Идеализированный цикл Дизеля изображен на фиг. 74. Он состоит из двух адиабат, изохоры и изобары. К. п. д. цикла Дизеля (выводится, как и для цикла Отто)

$$\eta_1 = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\rho^k - 1}{k(\rho - 1)}, \quad (505)$$

где ε — степень сжатия,

$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2};$$

ρ — степень предварительного расширения,

$$\rho = \frac{v_3}{v_2}.$$

В двигателях Дизеля сжатию подвергается чистый воздух; затем в цилиндр вводится топливо, которое самовоспламеняется и сгорает в процессе 2—3. Такой метод позволяет получить большие степени сжатия, а следовательно, и большие к. п. д.

3. Цикл паросиловой установки

В противоположность двигателям внутреннего сгорания, в которых весь рабочий процесс происходит в цилиндре двигателя, при использовании в качестве системы пара приходится создавать целую совокупность агрегатов, образующих *паросиловую установку*. В состав паросиловой установки может входить как паровая машина, так и паровая турбина.

В простейшем случае паросиловая установка (фиг. 75) состоит из котла 1, пароперегревателя 2, парового двигателя 3 (паровая машина или паровая турбина), конденсатора 4 и насоса 5. Конденсатор представляет собой систему трубок, че-

рез которые пропускается охлаждающая вода. Отрабатывший в паровом двигателе пар конденсируется, омывая эти трубки. Насос 5 перекачивает образовавшийся конденсат в котел 1.

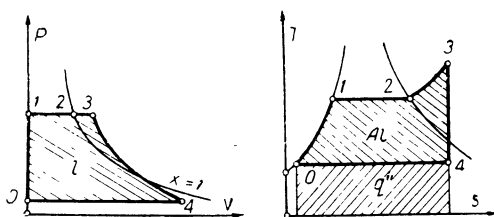
Цикл паросиловой установки, называемый *циклом Ренкина*, изображен на фиг. 76. Процесс сжатия воды $0-1$ осуществляется в насосе. Подвод тепла (процесс $1-2-3$) происходит в котле, адиабатное расширение пара $3-4$ в двигателе (паровой машине или паровой турбине), и, наконец, процесс $4-0$ протекает в конденсаторе.

Необходимо отметить, что на диаграмме $v-p$ действительная кривая процесса сжатия конденсата (этот процесс является адиабатным, однако ввиду малой сжимаемости жидкости он практически не отличается от изохорного) и кривая жидкости весьма близко проходят около оси ординат, поэтому обе эти кривые совмещены с осью давлений.

Фиг. 75. Схема паросиловой установки.

лений.

Вода подогревается в котле при постоянном давлении, так как в процессе сжатия в насосе вода практически не нагревается. Поэтому процесс $0-1$ на диаграмме $s-T$ должен иметь вид изобары, которая не совпадает с кривой жидкости (в области жидкости изобара проходит выше кривой жидкости и пересекается с нею в точке 1). Однако ввиду малого различия процесс подогрева $0-1$ совмещают с кривой жидкости.



Фиг. 76. Схема цикла Ренкина.

Коэффициент полезного действия основного цикла паросиловой установки определяется из выражения

$$\eta_i = \frac{Al}{q'} = 1 - \frac{q''}{q'}$$

Подвод и отвод теплоты в цикле осуществляется при постоянном давлении, поэтому количество теплоты в обоих случаях эквивалентно соответствующей разности энтальпий.

Имеем:

$$q' = i_3 - i_0;$$

$$q'' = i_4 - i_0.$$

Подставив эти значения величин в выражение для коэффициента полезного действия, получим

$$\eta_1 = \frac{q' - q''}{q'} = \frac{i_3 - i_4}{i_3 - i_0}. \quad (506)$$

Здесь величина $i_3 - i_4$ эквивалентна работе Al , совершаемой 1 кг пара за цикл.

Цикл паросиловой установки с паровой машиной имеет ту особенность, что в паровой машине расширение пара (процесс 3—4) происходит не до конечного давления p_4 , а до некоторого давления, превышающего p_4 . После этого открывается выпускной клапан и пар расширяется вне цилиндра двигателя. В результате часть работы расширения пара теряется. Однако этой потери практически избежать нельзя, так как в противном случае пришлось бы делать цилиндр слишком больших размеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автору известна только одна попытка рассмотреть с общих теоретических позиций основные положения классической термодинамики и термодинамики необратимых процессов. Она принадлежит Миرونу Трибасу (Калифорнийский университет), который в своей очень интересной работе исходил из микрофизических представлений (статистической теории информации)¹. Им получены многие важные результаты. Но попыток макрофизического характера пока еще сделано не было.

Учитывая известные положительные стороны макрофизического подхода, а также методические преимущества, которые вытекают из единой теории, автор решился органически связать между собой макроскопические основы классической термодинамики, термодинамики необратимых процессов, теории теплопроводности, тепло- и массообмена и т. д. При этом некоторое влияние на автора оказало также предвидение новых перспектив, открывающихся перед объединенной термодинамикой.

Автор пришел к выводу, что раздельное существование перечисленных дисциплин объясняется историческими причинами и не диктуется существом дела. Логика развития науки неизбежно должна привести к их слиянию. Этого не произошло до сих пор только потому, что освященные столетней традицией парадные одежды королевы наук — классической термодинамики — оберегаются с особой тщательностью. По-видимому, немалую роль в этом вопросе сыграл авторитет гениальных ученых, вдохнувших жизнь в королеву наук.

Усилия автора сохранить эти одежды в неприкосновенности оказались тщетными. Более того, автор пришел к глубокому убеждению, что без одновременной переработки как

¹ Myron Tribus. Information Theory as the Basis for Thermostatistics and Thermodynamics. (Печатается в журнале Journal of Applied Mechanics, USA).

понятий классической термодинамики, так и термодинамики необратимых процессов вообще *невозможно* добиться успеха.

Анализ показывает, что в классическую термодинамику (термостатику) с самого начала должны быть введены идеи переноса, заимствованные из термодинамики необратимых процессов (термокинетики). Вместе с тем основные положения термостатики должны органически войти в термокинетику (стационарные процессы) и термодинамику (нестационарные процессы). Благодаря этому, в частности, устраняются элементы формализма в аппарате термодинамики необратимых процессов: линейные уравнения переноса приобретают смысл кинетических уравнений состояния, потоки и кинетические силы оказывается возможным выбирать на основе уравнения закона сохранения энергии и т. д. Особо важное значение в объединенной термодинамике приобретают уравнения состояния системы со связанными внутренними степенями свободы (точнее — те связи между внутренними степенями свободы системы, которые отражены в уравнениях состояния).

Логическое развитие основных идей новой термодинамики происходит по следующей схеме.

Взаимодействие между системой и окружающей средой объясняется переносом через контрольную поверхность определенного количества некоторого субстрата обмена — обобщенного заряда dE_i . Количественной мерой взаимодействия является обобщенная работа dQ_i , которая сопоставляется с изменением внутренней энергии системы dU . Согласно закону сохранения энергии имеем [формула (4)]

$$dU = \sum_{i=1}^{i=n} dQ_i. \quad (507)$$

Обобщенная работа dQ_i выражается через движущую силу переноса P_i (обобщенная сила) и количество обобщенного заряда dE_i , прошедшего через контрольную поверхность системы, с помощью соотношения (21)

$$dQ_i = P_i dE_i. \quad (508)$$

Формулы (507) и (508) дают выражение (22)

$$dU = \sum_{i=1}^{i=n} P_i dE_i. \quad (509)$$

Это есть уравнение закона сохранения энергии, записанное через обобщенные силы и заряды. В § 2 было выяснено, что именно следует понимать под обобщенной силой P_i и обобщенным зарядом E_i для отдельных явлений.

Существует, однако, некоторая свобода в выборе обобщенных зарядов и сил. При этом должно удовлетворяться уравнение (509), а исходные величины, через которые определяются обобщенные заряд и сила, должны строго соответствовать природе изучаемого явления.

Для примера можно сослаться на механические явления, где в качестве обобщенных силы и заряда могут быть использованы либо давление p и объем V (§ 2), либо химический потенциал μ и удельный вес γ (§ 61). В термических явлениях соответствующими величинами служат температура T и энтропия S (§ 2) или величина $\ln CT$ и теплота Q (§ 42) и т. д.

Обобщенные заряды, входящие в уравнение (509), представляют собой параметры состояния: они однозначно определяют состояние (термодинамические свойства) системы. Каждая функция состояния (в том числе обобщенная сила) выражается через обобщенные заряды. Если система имеет l связанных внутренних степеней свободы, то обобщенная сила определяется через l обобщенных зарядов с помощью уравнения состояния (36)

$$P_i = f_i(E_1; E_2; \dots; E_l). \quad (510)$$

В однородном поле обобщенной силы обобщенный заряд находится в покое (термостатика). В неоднородном поле заряд перемещается. Поток обобщенного заряда [формула (159)]

$$J_i = \frac{dE_i}{Fd\tau}. \quad (511)$$

Поток J_i можно выразить через наиболее важную характеристику неоднородности поля обобщенной силы — градиент этой силы. В условиях одной внешней степени свободы градиент [формула (246)]

$$\frac{dP_i}{dx} = \frac{\partial P_i}{\partial e_i} \frac{de_i}{dx}. \quad (512)$$

Эта величина называется кинетической силой и обозначается через X_i . Имеем

$$X_i = - \frac{dP_i}{dx} = - \frac{\partial P_i}{\partial e_i} \frac{de_i}{dx}, \quad (513)$$

Если число внешних и внутренних степеней свободы равно l , то из формул (510) и (513) найдем

$$- \frac{dP_i}{dx} = \sum_l L'_{il} X_l, \quad (514)$$

где L'_{il} — коэффициенты, которые находятся из выражений (243) — (250).

В рассматриваемом случае градиент данной обобщенной силы $\frac{dP_i}{dx}$ зависит от всех l кинетических сил. Это есть следствие связей, содержащихся в уравнении состояния.

При наличии одной внешней степени свободы поток обобщенного заряда пропорционален кинетической силе, т. е. [формула (185)]

$$J_i = -L_i \frac{dP_i}{dx} = L_i X_i. \quad (515)$$

Такая зависимость между потоком и кинетической силой в большинстве случаев подтверждается опытом.

Однако не все способы выбора потоков и сил равноценны в смысле удовлетворения соотношению (515). Например, для термических явлений в отдельных случаях хорошо удовлетворяется уравнение (181)

$$J_s = -\gamma \frac{dT}{dx}, \quad (516)$$

но хуже удовлетворяется формула

$$J_Q = -L_Q \frac{dP}{dx} = -L_Q \frac{d(\ln CT)}{dx} = -L_Q \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}. \quad (517)$$

где в качестве обобщенной силы принята величина $P = \ln CT$ (§ 42). Это объясняется тем, что в формуле (517) проводимость

$$L_Q = \lambda T = \gamma T^2 \quad (518)$$

должна сильно изменяться с температурой (§ 30).

Если для каждой связанной внутренней степени свободы системы в отдельности справедлива зависимость (515), то уравнения состояния (514) превращаются в линейные уравнения переноса [кинетические уравнения состояния — формула (252)]

$$J_i = \sum_l L_{il} X_l, \quad (519)$$

которые соответствуют стационарному режиму и l потокам.

Симметрия во взаимном влиянии различных потоков отражена в соотношениях взаимности (255)

$$L_{il} = L_{li}. \quad (520)$$

Число уравнений (510) и (519) должно быть обязательно равно числу l связанных внутренних степеней свободы системы.

Если величина потока J_i не пропорциональна первой степени кинетической силы X_i , то выражения (515) и (519) усложняются.

В нестационарных условиях переноса (вблизи стационарного состояния) расчеты процесса можно выполнять либо непосредственно по формулам (519), либо с помощью дифференциальных уравнений переноса, которые выводятся на основе формул (519) — § 55. Имеем [выражение (385)]

$$\gamma_i \frac{\partial P_i}{\partial \tau} = \sum_l L_{il} \nabla^2 P_l, \quad (521)$$

где
$$L_{il} = L_{li}. \quad (522)$$

Термодинамическая система применяется для осуществления взаимных превращений различных форм движения материи. Первый (стационарный) метод превращений основан на взаимном влиянии потоков. При этом превращения происходят непрерывно (термокинетика). Второй (нестационарный) метод основан на круговых процессах (периодическое превращение, § 54). В обоих случаях используются связи, имеющиеся между внутренними степенями свободы системы. Отсюда понятны причины, почему такое важное (первостепенное) значение в термодинамике приобретают уравнения состояния, которые характеризуют эти связи с количественной стороны.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие	5
Введение	7

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ТЕРМОСТАТИКА

Глава I

Основные понятия

§ 1. Закон сохранения энергии

1. Формы движения материи	10
2. Энергия	10
3. Формулировка основного закона	11
4. Система	11
5. Окружающая среда	12
6. Контрольная поверхность	12
7. Внутренняя энергия	12
8. Внешне изолированная система	13
9. Внутренняя энергия изолированной системы	14
10. Род взаимодействия	14
11. Внешние степени свободы системы	14
12. Обобщенная работа	15
13. Система с одной внешней степенью свободы	15
14. Система с n внешними степенями свободы	16

§ 2. Обобщенные заряд и сила

1. Форма применения основного закона	16
2. Явления перемещения в пространстве	17
3. Явления вращения	17
4. Кинетические явления перемещения	18
5. Кинетические явления вращения	19
6. Инерционные явления перемещения	20
7. Инерционные явления вращения	21
8. Гравитационные явления	21
9. Явления растяжения и сжатия	22

10. Явления кручения и изгиба	22
11. Поверхностные явления	23
12. Механические явления	23
13. Электрические явления	24
14. Поляризационные явления	25
15. Магнитные явления	25
16. Химические явления	25
17. Термические явления	26
18. Обобщение формы выражения работы	26
19. Обобщенный заряд	27
20. Обобщенная сила	30
21. Сопряженные заряд и сила	32
22. Основной признак наличия взаимодействия	32
23. Уточнение понятия изолированной системы	32
24. Правило знаков	33
25. Общее уравнение основного закона	33
26. Обсуждение терминологии	34

Глава II

Равновесное состояние системы

§ 3. Состояние системы

1. Сопряженные формы движения материи	37
2. Термодинамические формы движения	37
3. Внутренние степени свободы системы	38
4. Сопряженные степени свободы	40
5. Связь между внутренними и внешними степенями свободы	40
6. Внутренне изолированная система	41
7. Состояние системы	41

§ 4. Количественная мера состояния

1. Роль обобщенной работы	42
2. Обобщенный заряд как количественная мера состояния	42
3. Параметр состояния	43
4. Функция состояния	44
5. Число параметров состояния	44

§ 5. Равновесное состояние

1. Основной признак равновесного состояния системы	44
2. Роль обобщенной силы	45
3. Критерий неравновесности	46
4. Условия, обеспечивающие равновесное состояние	47

Глава III

Однородная система

§ 6. Количественная характеристика термодинамической однородности

1. Основной признак термодинамической однородности системы	49
2. Критерий термодинамической неоднородности	49

§ 7. Макрофизически однородная система

1. Условие термодинамической однородности	50
2. Критерий макрофизической неоднородности	51
3. Однородность и равновесность	52
4. Химически однородная система	50
5. Гомогенная система	54
6. Гетерогенная система	54

§ 8. Удельные параметр и функция состояния

1. Свойства однородной равновесной системы	54
2. Величины, зависящие от веса системы	56
3. Удельный параметр состояния	56
4. Удельная функция состояния	57

Глава IV**Уравнение состояния****§ 9. Связь между внутренними степенями свободы**

1. Связь между термодинамическими формами движения	58
2. Связь между внутренними степенями свободы	60
3. Число связанных степеней свободы	60

§ 10. Аналитическое отображение состояния

1. Зависимость функций от параметров состояния	61
2. Общий вид калорического уравнения состояния	61
3. Влияние внутренних связей на свойства калорического уравнения	63
4. Общий вид уравнения состояния системы с одной внутренней степенью свободы	64
5. Общий вид уравнения состояния системы без внутренних связей	65
6. Общий вид уравнения состояния системы с внутренними связями	67
7. Общий вид уравнения состояния для связанных степеней свободы	69

§ 11. Уравнения состояния систем с одной внутренней степенью свободы

1. Кинетические явления	70
2. Деформационные явления	71
3. Механические явления	72
4. Электрические явления	73
5. Поляризационные явления	73
6. Магнитные явления	74
7. Термические явления	74
8. Обобщение формы уравнений	74
9. Анализ общих уравнений	75

§ 12. Уравнения состояния систем с двумя связанными внутренними степенями свободы

1. Роль связанных внутренних степеней свободы	76
2. Термические уравнения состояния	77

3. Термдеформационная система	78
4. Термомеханическая система	80
5. Термоэлектрическая система	81
6. Термополяризационная система	81
7. Термомагнитная система	82
8. Термоосмотическая система	82
9. Термодиффузионная система	83
10. Обобщение формы термического уравнения состояния	83

§ 13. Анализ уравнения состояния газа

1. Идеальный газ	84
2. Реальный газ	87

§ 14. Уравнения состояния систем с тремя связанными степенями свободы

1. Общие замечания	89
2. Примеры различных систем	89

Глава V

Графическое отображение состояния

§ 15. Различные виды диаграмм

1. Фигуративная точка	91
2. Типы диаграмм	91

§ 16. Влияние числа внутренних степеней свободы

1. Одна степень	92
2. Две степени	93
3. Три степени	95
4. Общий случай	96

Глава VI

Емкость системы

§ 17. Различные виды емкости

1. Емкость по отношению к обобщенному заряду	97
2. Емкость по отношению к энергии	100
3. Теплоемкость	100

§ 18. Удельная емкость

1. Удельная емкость по отношению к обобщенному заряду	102
2. Удельная емкость по отношению к энергии	103
3. Удельная теплоемкость	104
4. Связь между теплоемкостью и термoeмкостью	106

§ 19. Влияние числа степеней свободы

1. Влияние несвязанных степеней свободы	106
2. Влияние связанных степеней свободы	107

Глава VII

Смесь газов

§ 20. Уравнение состояния

1. Способы задания состава смеси	109
2. Состав смеси задан по весу	112
3. Состав смеси задан по объему	114

§ 21. Удельная емкость

1. Состав смеси задан по весу	115
2. Состав смеси задан по объему	117

Глава VIII

Термостатическая цепь систем

§ 22. Цепь систем с одной внутренней степенью свободы

1. Роль контакта систем	119
2. Цепь систем	120
3. Обобщенный заряд системы	121
4. Обобщенный заряд цепи	121
5. Обобщенная сила цепи	122
6. Итоговый эффект	122
7. Использование понятия емкости	123
8. Примеры явлений	124

§ 23. Цепь систем с двумя связанными степенями свободы

1. Роль связанных степеней свободы	124
2. Описание цепи	124
3. Случай одинаковых значений обобщенной силы и температуры	125
4. Случай одинаковых значений обобщенной силы	126
5. Случай одинаковых значений температуры	128
6. Общий случай	128
7. Термомеханическая система	128
8. Итоговый эффект	129
9. Контактная разность обобщенной силы	129

§ 24. Цепь систем с тремя связанными степенями свободы

1. Общие соображения	130
2. Роль уравнения состояния	130

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ТЕРМОКИНЕТИКА

Глава IX

Основные понятия

§ 25. Неоднородное поле обобщенной силы

1. Поле параметров и функций состояния	133
2. Поле обобщенной силы	134
3. Неустановившееся, или нестационарное поле	134

4. Установившееся, или стационарное поле	135
5. Трехмерное поле	135
6. Двухмерное поле	136
7. Одномерное поле	136
8. Поверхность уровня	136
9. Градиент обобщенной силы	137
10. Проекции градиента на оси координат	138
11. Линия тока	139
12. Трубка тока	141
13. Направление переноса обобщенного заряда	141

§ 26. Удельный поток обобщенного заряда

1. Количество протекшего заряда	142
2. Поток обобщенного заряда	142
3. Термодинамическая однородность потока	143

§ 27. Аналитическая форма выражения потока

1. Связь между потоком и градиентом	143
2. Электрические явления	144
3. Диффузионные явления	146
4. Химические явления	147
5. Фильтрационные явления	148
6. Механические явления	150
7. Термические явления	153
8. Обобщение формы выражения потока	154

§ 28. Теплота диссипации

1. Преобразование различных форм движения материи	155
2. Электрические явления	156
3. Диффузионные явления	158
4. Химические явления	158
5. Фильтрационные явления	159
6. Механические явления	159
7. Термические явления	160
8. Работа и теплота диссипации	160
9. Общая форма выражения теплоты диссипации	161
10. Изменение внутренней энергии системы	161

§ 29. Термический заряд диссипации

1. Роль теплоты диссипации	162
2. Количество возникшего термического заряда	171
3. Скорость возникновения термического заряда	163
4. Скорость возникновения теплоты диссипации	164

§ 30. «Поток» теплоты

1. Особенность термических явлений	164
2. Полная работа термического заряда	165
3. Понятие «потока» теплоты	167
4. Удельный «поток» тепла	168
5. Аналитическая форма выражения «потока» тепла	168
6. Связь между коэффициентами теплопроводности и термопроводности	169
7. Термический заряд диссипации	171
8. Теплота диссипации	171
9. Скорость возникновения термического заряда	172
10. Скорость возникновения теплоты диссипации	172

Глава X

Обратимый и необратимый процессы**§ 31. Количественная мера необратимости**

1. Роль термического заряда диссипации	174
2. Критерий необратимости	175
3. Условие необратимости	176
4. Условие обратимости	177

§ 32. Необратимый процесс

1. Сущность необратимости	177
2. Количественный анализ процесса	178
3. Коэффициент полезного действия процесса	181
4. Влияние обобщенной силы	182
5. Влияние градиента обобщенной силы	182
6. Влияние проводимости, времени и площади	183
7. Влияние сопротивления системы	184

§ 33. Обратимый процесс

1. Сущность обратимости	185
2. Влияние разности значений обобщенной силы	185
3. Изменение направления процесса	187

Глава XI

Квазиравновесное стационарное состояние системы**§ 34 Квазиравновесная система**

1. Преимущества однородной равновесной системы	189
2. Дробление неравновесной системы	190
3. Квазиравновесная система	190

§ 35. Стационарный процесс

1. Влияние режима	191
2. Разновидности стационарного состояния системы	191
3. Покоящийся и движущийся заряд	192

Глава XII

Стационарная цепь систем с одним потоком**§ 36. Одинарный проводник с одной степенью свободы**

1. Общие соображения	200
2. Описание цепи	200

§ 37. Проводник с двумя связанными степенями свободы

1. Описание цепи	201
2. Характер распределения обобщенных сил	202
3. Характер распределения обобщенных зарядов	203

4. Градиент температуры не равен нулю	204
5. Градиент обобщенной силы не равен нулю	207
6. Примеры различных явлений	208
7. Обобщение возникающих эффектов	214

§ 38. Проводник с тремя связанными степенями свободы

1. Влияние числа связанных степеней свободы	216
2. Описание эффектов	217

§ 39. Проводник с неоднородным полем обобщенной силы

1. Влияние числа измерений	217
2. Двухмерное поле	217
3. Трехмерное поле	218

Глава XIII

Стационарная цепь систем с несколькими потоками

§ 40. Одинарный проводник с несвязанными степенями свободы

1. Влияние числа потоков	219
2. Роль несвязанных внутренних степеней свободы	219

§ 41. Проводник со связанными внутренними степенями свободы

1. Описание цепи квазиравновесных систем с двумя степенями свободы и двумя потоками	220
2. Возникающие эффекты	221
3. Определение величины потоков	222
4. Проводник с тремя связанными степенями свободы и тремя потоками	224

§ 42. Кинетические уравнения состояния

1. Предварительные замечания	225
2. Вывод общих линейных уравнений переноса	225
3. Кинетические уравнения состояния	229
4. Число уравнений состояния (переноса)	230
5. Анализ линейных уравнений переноса	230
6. Соотношения взаимности Онзагера	231
7. Суммарная скорость возникновения теплоты диссипации	232
8. Выбор потоков и кинетических сил	232
9. Рекомендуемый выбор потоков и кинетических сил	233
10. Принцип микроскопической обратимости	236

Глава XIV

Двойная стационарная цепь систем

§ 43. Термокинетическая пара с одной степенью свободы

1. Схема термокинетической пары	233
2. Суммарный поток заряда	238

§ 44. Пара с двумя внутренними степенями свободы

1. Описание разомкнутой пары	239
2. Эффекты, возникающие при замыкании пары	240
3. Коэффициент полезного действия процесса превращения	241

§ 45. Элементарная теория

1. Температуры спаев не одинаковы	242
2. Обобщенные силы спаев не одинаковы	244

§ 46. Более строгая теория

1. Анализ эффекта контактной работы	246
2. Анализ линейного эффекта	248

§ 47. Примеры явлений

1. Термоэлектрическая пара	249
2. Термофилтрационная пара	250
3. Термодиффузионная пара	253
4. Термомеханическая пара	254
5. Обобщение результатов	255

§ 48. Особые случаи

1. Три и больше связанных внутренних степени свободы	257
2. Сложная цепь систем	257
3. Неоднородный проводник	258

*Глава XV***Дополнительные приложения теории****§ 49. Перенос зарядов через барьер**

1. Описание термомеханического барьера	259
2. Возникающие эффекты	259
3. Теория эффектов	260
4. Случай термической диффузии	262

§ 50. Двухкомпонентная система

1. Описание системы	263
2. Описание эффектов	263
3. Теория термомолекулярного эффекта	264
4. Эффект разделения	267

§ 51. Электроосмотические явления

1. Описание системы	267
2. Теория	268

*РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ***ТЕРМОДИНАМИКА***Глава XVI***Основные понятия****§ 52 Квазиравновесное нестационарное состояние системы**

1. Причина нестационарности	272
2. Особенности нестационарного состояния	273
3. Критерий нестационарности	273

	<i>Стр</i>
4. Дробление системы	274
5. Квазиравновесная нестационарная система	274
6. Взаимные превращения покоящегося и движущегося заряда	275
7. Обратимое усвоение и выделение заряда системой	275
8. Необратимый перенос заряда через систему	276
9. Свойства квазиравновесной нестационарной системы	276
10. Разновидности квазиравновесного нестационарного состояния	277

§ 53. Обратимый и необратимый процессы

1. Критерий необратимости процесса	277
2. Коэффициент полезного действия процесса	278
3. Условие обратимости	279
4. Цепь систем	279

§ 54. Круговой процесс

1. Второй метод взаимных преобразований различных форм движения материи	281
2. Роль связанных степеней свободы	282
3. Периодическое преобразование	282
4. Круговой процесс, или цикл	283
5. Уравнение закона сохранения энергии для кругового процесса	283
6. Термомеханическая система	284

Глава XVII

Нестационарные процессы переноса

§ 55. Влияние нестационарности

1. Основной признак классификации термодинамических явлений	285
2. Обсуждение нестационарных эффектов	286
3. Первый метод теории	287
4. Второй метод теории	287
5. Круговые преобразования	288

§ 56. Химические реакции

1. Общие соображения	288
2. О выборе потоков и кинетических сил	288
3. О числе линейных уравнений переноса	289
4. Статические уравнения состояния	289
5. Кинетические уравнения состояния	290
6. Химическое сродство	292

§ 57. Проводник с одним потоком

1. Вывод общего дифференциального уравнения переноса	293
2. Тепловые явления	295
3. Диффузионные явления	295
4. Электрические явления	296
5. Фильтрационные явления	296
6. Гидравлические явления	296
7. Термические явления	296
8. Трехмерное поле	297
9. Стационарный режим	298
10. Методы решения дифференциального уравнения	298
11. Условия однозначности, или краевые условия	299

12. Метод подобия	301
13. Метод модели	301
14. Метод аналогии	301

§ 58. Проводник с несколькими потоками

1. Принятые ограничения	301
2. Вывод системы дифференциальных уравнений переноса для двух потоков	302
3. Общий случай	303
4. Капиллярно-пористое тело	304
5. О решении системы уравнений	306

Глава XVIII

Нестационарные круговые процессы

§ 59. Изменения состояния газа

1. Постановка задачи	307
2. Обратимый процесс	309
3. Изохорный процесс	309
4. Изобарный процесс	311
5. Изотермический процесс	313
6. Адиабатный процесс	315
7. Политропный процесс	316
8. Течение газа	317

§ 60. Изменение состояния пара

1. Таблицы и диаграммы для паров	323
2. Основные процессы изменения состояния пара	327
3. Течение пара	329

§ 61. Цикл Карно

1. Описание цикла	329
2. Химический потенциал для механических явлений	331
3. Коэффициент полезного действия	332
4. Теорема Карно	333
5. Анализ цикла Карно	333
6. Влияние необратимости	334
7. Абсолютная шкала температуры	337
8. Обратный цикл Карно	339

§ 62. Обобщенный цикл

1. Коэффициент полезного действия	339
2. Термомеханическая система	340
3. Другие примеры обобщенных циклов	341

§ 63 Циклы компрессора и двигателей

1. Цикл компрессора	344
2. Циклы двигателей внутреннего сгорания	345
3. Цикл паросиловой установки	347
З а к л ю ч е н и е	350

Редактор *Т. В. Концевая*
Технический редактор *П. Т. Кузьменок*

АТ 11342. Сдано в набор 15. IV 1961 г. Подписано к печати 20. VI 1961 г.
Формат 60×92¹/₁₆. Печ. л. 24. Бум. л. 11,88. Уч. изд. л. 25,6.
Тираж 3400 экз. Заказ 806. Цена 1 руб. 38 коп.

Типография Издательства АН БССР,
Минск, проспект Сталина, 68

Альберт Иозефович Вейник
ТЕРМОДИНАМИКА

