

Q. 923.

ПОСОБИЯ ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Н. И. МЕРЦАЛОВ

A V
M466

КРАТКИЙ КУРС
ТЕРМОДИНАМИКИ

ОТДЕЛ ОСНОВНОЙ

Научно-Технической Секцией
Государственного Ученого Совета
допущено в качестве пособия
для ВТУЗ'ов



Провер. 1935

ПРОВЕРЕНО
945

ПРОВЕРЕНО
1952



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА * 1927 * ЛЕНИНГРАД

59126



Гиз № 15628.
Ленинградский Гублит № 7333.
12 1/2 л. — 5.000 экз.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Предисловие	5
Введение	6
Глава I. Начала термодинамики. Первый принцип термодинамики	7
Глава II. Уравнения механики и первый принцип термодинамики	10
Глава III. Применение первого термодинамического уравнения .	21
Глава IV. Второй принцип термодинамики	44
Глава V. О действительных газах	75
Глава VI. О парах воды. Пары насыщенные	93
Глава VII. О перегретых парах	125
Глава VIII. Заметка о характеристических функциях	191

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Предлагаемый краткий курс термодинамики ограничивается лишь основным отделом. Сюда входят основные принципы науки, т.-е. первое и второе начала, главнейшие следствия, из них вытекающие, и приложения уравнений термодинамики к исследованию газов и паров. Отдел о перегретых водяных парах несколько разросся, но именно эта область представляет очень хороший пример для выяснения внутренней связи, существующей между термодинамическими уравнениями и опытными величинами, долженствующими характеризовать природу перегретого пара. В этом отношении особый интерес представляет самый процесс соиздания характеристического уравнения по тем или иным опытным данным. В настоящее время преждевременно говорить об установившемся характеристическом уравнении перегретого водяного пара, но процесс его построения с применением вспомогательных графических методов выясняется из основных уравнений термодинамики, и на него, разумеется, необходимо обратить особое внимание.

Дальнейшие приложения принципов термодинамики к процессам, существующим в тепловых машинах, вопросы о горении, теорема Нернста и т. д. должны составлять особый отдел. Там должен получить применение и метод изображения состояния тела в координатах T и S . Здесь же, в основном отделе, не было надобности его касаться. О системе координат i и S здесь, правда, упомянуто, но только как пример на характеристические функции, имеющие столь важное значение при построении характеристического уравнения.

Н. И. Мерцалов.

Май 1926 г.

ВВЕДЕНИЕ.

Термодинамика — наука, изучающая динамические свойства тепла, — может быть названа сравнительно новой наукой, и хотя еще в XVIII столетии были попытки очертить основы термодинамики, однако намечались лишь одни общие контуры предмета, а возникла термодинамика как наука только в XIX веке.

Одна из первых попыток формулировать принципы термодинамики принадлежит нашему соотечественнику М. В. Ломоносову, однако современники не обратили на нее должного внимания, как это бывало часто и по отношению к другим великим начинаниям, и лишь в минувшем столетии вопросами термодинамики занялся целый ряд ученых.

Тогда в науке прочное место заняло понятие об энергии, между тем как в XVIII столетии доминировало понятие о материи. В XIX веке явилось даже направление, отрицающее необходимость понятия о материи: возникла так называемая школа энергетиков. Термодинамика и дала импульс к широкому развитию энергетического направления и к плодотворному применению понятия об энергии в различных областях знания.

ГЛАВА I.

НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ПЕРВЫЙ ПРИНЦИП ТЕРМОДИНАМИКИ.

Тепло как рабочая сила известно с давних времен, как известно и то, что посредством работы можно получать тепло, это — опыты повседневной жизни. Научное же значение эти знания приобрели только тогда, когда установилось количественное соотношение между работой и теплом.

Каково же соотношение между теплом и работой?

Работа, как известно, выражается в килограммометрах и единицей работы служит 1 *мкг*, т.-е. работа, произведенная усилием в 1 *кг* на пути в 1 *м* в направлении усилия.

Единицей тепла является большая калория, т.-е. количество тепла, потребное для нагревания 1 *кг* воды от $14,5^{\circ}$ до $15,5^{\circ}$ Цельсия.

Гейльбронский врач Роберт Майер [1814 — 1878] первый установил оценку тепла в рабочих единицах и тем самым — первый принцип термодинамики.

Майер рассуждал так: известно было, что теплоемкость так называемых совершенных газов при постоянном давлении больше, чем теплоемкость при постоянном объеме. Излишек первой над второй является вследствие того, что в первом случае газ расширяется, работает, преодолевая атмосферное давление, во втором — этой работы нет. Но само расширение газа, т.-е. расширение его в пустоту, не вызывает никакой затраты на него тепла.

Это было известно из опытов Гей-Люссака.

Впоследствии, правда, опыты, произведенные Джаулем, показали, что это только приблизительно справедливо. Но если ограничиться этой приближенностью, то можно сказать, что весь излишек тепла в первом случае, сравнительно со вторым, идет на работу преодоления атмосферного давления. Следовательно, если взять, как пример, воздух, занимающий под поршнем в цилиндре объем

с основанием в 1 м^2 и высотой в 1 м , то можно написать, с одной стороны, излишнее количество тепла: оно будет равно ¹

$$(c_p - c_v) \cdot 1,293,$$

где 1,293 есть вес в кг воздуха при 0°С и 760 мм ртутного столба; с другой стороны, можно выразить работу, совершенную воздухом при его расширении, как произведение давления атмосферы на 1 м^2 площади поршня на путь, пройденный поршнем при расширении воздуха. Давление при 760 мм ртутного столба равно 10 333 кг , а путь равен $1/273 \text{ м}$, где $1/273$ — коэффициент расширения газа по Гей-Люссаку.

Назовем оценку одной калории в килограммометрах через E , тогда имеем равенство:

$$E(c_p - c_v) \cdot 1,293 = 10\,333 \cdot \frac{1}{273}.$$

Отсюда получим число E , называемое также механическим эквивалентом тепла.

Майер получил число неверное, благодаря только тому, что тогда не были еще известны более точные данные относительно величин, входящих в написанное выше равенство.

Впоследствии производились многие опыты, определяющие число E при различных условиях, и для E получались числа очень близкие между собою.

Поэтому мы можем формулировать как принцип, подтверждаемый опытом, следующее положение: при всяких переходах тепла в работу и обратно 1 калория оценивается одним и тем же числом килограммометров.

Это и будет первым принципом термодинамики.

Число E мы примем равным 427 мкг . Дают также значения 428 и 425. Разница эта для практических применений не существенна. Существенным же является то обстоятельство, что оценка тепла в рабочих единицах не зависит от условий работы тепла. Если бы оценка тепла как работы зависела от таковых условий, то это совершенно лишало бы практического значения вопрос об эквивалентности тепла и работы.

Иногда указывают на то, что, если бы не было постоянства оценки тепла в рабочих единицах, то это противоречило бы закону

¹ c_p и c_v , как обычно, теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме.

сохранения энергии. Но сам по себе закон сохранения энергии есть опытный принцип; из принципов механики он выводится лишь в очень ограниченных рамках, как это мы увидим дальше. Затем нужно заметить, что справедливость закона сохранения энергии не влечет еще за собой справедливости постоянства числа E .

Рассуждают так: если бы в одном случае 1 калория оценивалась в 800 *мкг*, а в другом в 400 *мкг*, то мы могли бы затратить в этом втором случае 400 *мкг* работы для приобретения 1 калории, использовать ее в первом и таким путем получить из ничего 400 *мкг* работы. Рассуждение это, однако, несостоятельно: оно предполагает заранее возможность обращения всякого процесса получения тепла из работы и работы из тепла. На самом деле это далеко не всегда возможно, как мы увидим впоследствии. Поэтому мы должны принимать принцип постоянства оценки тепла в рабочих единицах как опытный принцип.

На основании этого принципа мы можем судить о коэффициенте полезного действия наших тепловых машин.

Пусть имеем тепловую машину, требующую 300 г бензина на 1 *НР* в час. Не разбирая системы машины, мы можем сказать, чему будет равен ее коэффициент полезного действия, если воспользуемся первым принципом. Рассуждаем так: 1 *кг* бензина при полном сгорании дает 11 000 *кал*, а 300 г дадут 3 300 *кал*; использовано было это тепло в виде работы 1 *НР* в час, что равняется 270 000 *мкг*, потраченное же тепло по первому принципу оценивается в 1 405 800 *мкг*; следовательно, степень полезности действия определится отношением первого числа к второму, что даст около 19,5%. Если мы теперь поставим вопрос о том, хорошо или плохо было использовано в этой машине тепло, то первый принцип не может нам дать на это ответа.

Ответ может быть дан только тогда, когда будет разрешен другой вопрос: как может быть велико наилучшее использование тепла в тепловых машинах, и очевидно, что для решения этого вопроса нужен новый принцип, независимый от принципа оценки тепла в рабочих единицах. Это будет вторым принципом термодинамики.

Но сначала, воспользовавшись первым принципом, рассмотрим применение уравнений механики к вопросам, связанным с работой тепла.

ГЛАВА II.

УРАВНЕНИЯ МЕХАНИКИ И ПЕРВЫЙ ПРИНЦИП ТЕРМОДИНАМИКИ.

В механике, как известно, всякая система рассматривается как ряд материальных точек, связанных силами взаимодействия, подверженных, кроме того, действиям внешних сил и ограниченных в своих движениях известными условиями. Обозначим координаты точек через $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$ и т. д.; слагающие по осям сил, действующих на точки системы, через X_1, Y_1, Z_1 и т. д.; пусть условия, наложенные на движение точек, выражаются:

$$f(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, t) = 0; \varphi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, t) = 0$$

и т. д.

Тогда имеем уравнения Лагранжа:

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = X_1 + \lambda \frac{\partial f}{\partial x_1} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + \dots$$

$$m_1 \frac{d^2 y_1}{dt^2} = Y_1 + \lambda \frac{\partial f}{\partial y_1} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial y_1} + \dots$$

$$m_1 \frac{d^2 z_1}{dt^2} = Z_1 + \lambda \frac{\partial f}{\partial z_1} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} + \dots$$

и т. д.

На каждую точку могут, разумеется, действовать многие силы, но их можно привести к одной результирующей и взять по осям x, y, z слагающие этой результирующей; они здесь и обозначены через X_1, Y_1, Z_1 и т. д.

Если условия, наложенные на движение системы, не зависят от времени, то, помноживши каждое уравнение соответственно на dx_1, dy_1, dz_1 и т. д. и сложивши их, мы получим:

$$\sum m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} dx + \frac{d^2 y}{dt^2} dy + \frac{d^2 z}{dt^2} dz \right) = \sum (X dx + Y dy + Z dz).$$

Это уравнение может быть также написано:

$$\frac{1}{2} d \Sigma m v^2 = \Sigma (X dx + Y dy + Z dz),$$

где

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2.$$

Интегрируя, получаем:

$$\Sigma m \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) = \Sigma \int_1^2 (X dx + Y dy + Z dz).$$

Это есть, как известно, уравнение живых сил, и оно гласит, что сумма приращений живых сил системы между двумя какими-нибудь положениями системы равно сумме работ всех действующих на систему сил за то же время. Но оно, как видим, справедливо только тогда, когда условия, коим принадлежит система, от времени не зависят.

Силы, действующие на точки системы, мы можем разделить на силы внутренние и внешние.

Так как работа результирующей равна сумме работ слагающих, то мы можем написать:

$$\Sigma \int_1^2 (X dx + Y dy + Z dz) = \Sigma \int_1^2 (P_i dp_i + P_e dp_e),$$

где P_i — внутренние силы, P_e — внешние, а p_i и p_e — соответственно перемещения точек приложения этих сил в их направлениях.

Пусть внутренние силы зависят только от взаимных расстояний точек системы, так что какая-нибудь $P_i = f(r)$, и направлены по линиям, соединяющим точки системы; тогда каждый из $\int P_i dp_i$ обратится в $\int f(r) dr$, и, называя через $\Phi(r)$ функцию, коей первая производная равна $f(r)$, мы имеем:

$$\int_1^2 P_i dp_i = \int_1^2 f(r) dr = \Phi(r_2) - \Phi(r_1)$$

для каждого из интегралов $\int P_i dp_i$.

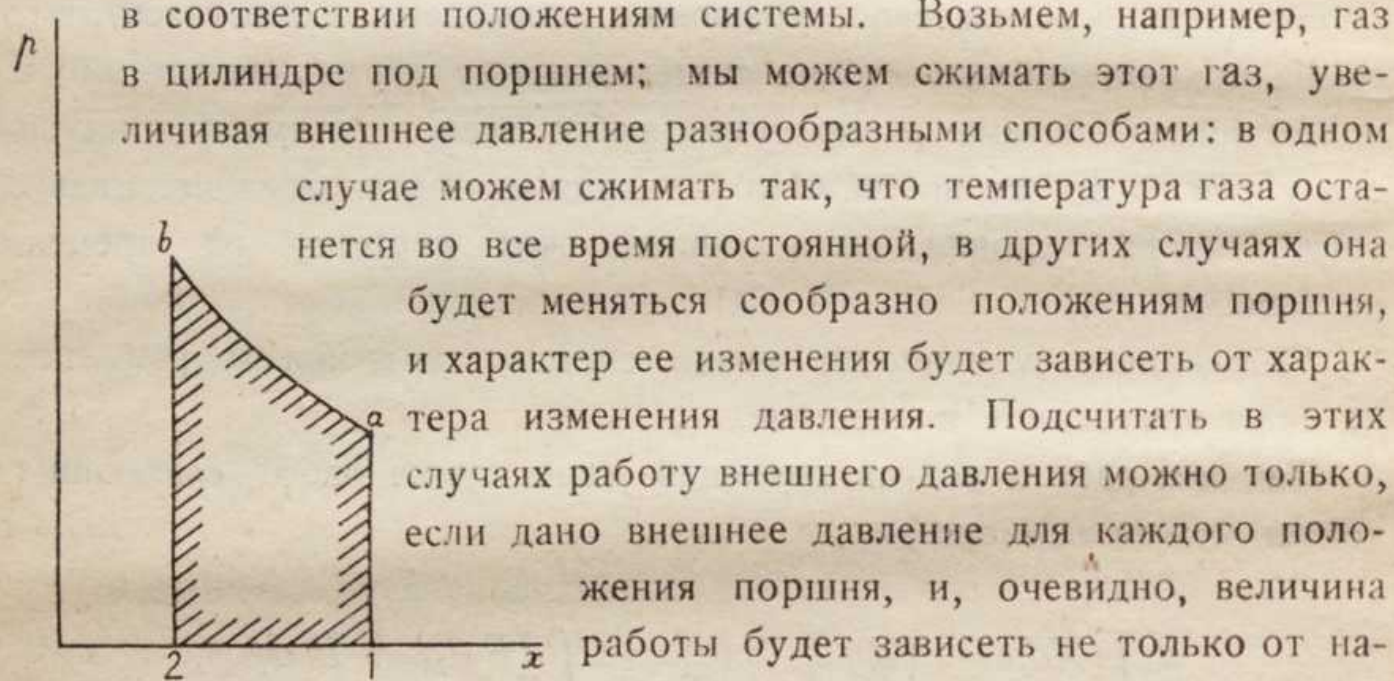
Из этого выражения видим, что работа каждой внутренней силы, в указанном случае ее зависимости, не зависит от промежуточных стадий движения системы, а зависит лишь от начального и конечного

состояния системы. На языке анализа говорят также, что в этом случае бесконечно-малая работа такой силы является полным дифференциалом функции расстояния, так как $f(r)dr = d\Phi(r)$.

В указанном случае уравнение живых сил может быть написано:

$$\Sigma \left[\frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} - \Phi(r_2) + \Phi(r_1) \right] = \Sigma \int_1^2 P_e dp_e$$

Внешние силы могут быть различны, а также и изменения их могут носить различный характер. Поэтому нельзя подсчитать и их работы, если мы не дадим для каждого случая характера изменения сил



Черт. 1.

в соответствии положениям системы. Возьмем, например, газ в цилиндре под поршнем; мы можем сжимать этот газ, увеличивая внешнее давление разнообразными способами: в одном случае можем сжимать так, что температура газа останется во все время постоянной, в других случаях она будет меняться сообразно положениям поршня, и характер ее изменения будет зависеть от характера изменения давления. Подсчитать в этих случаях работу внешнего давления можно только, если дано внешнее давление для каждого положения поршня, и, очевидно, величина работы будет зависеть не только от начального и конечного давлений, но и от всех промежуточных. Подсчет в этих случаях лучше всего вести графически. В нашем примере газа в цилиндре под поршнем нужно будет взять систему прямоугольных координат, в которой по оси абсцисс откладываем расстояния поршня от его крайнего положения, а по оси ординат — соответственные давления на поршень (черт. 1). Если дадим теперь кривую ab изменения давления за время перехода поршня из положения 1 в положение 2, т.-е. так называемую кривую сжатия, то площадью $1ab2$ выразится работа, затраченная внешними силами на сжатие газа. Но без этой кривой мы ничего не могли бы сказать о работе внешнего давления на газ.

Если система замкнутая и внешние силы отсутствуют, то теорема живых сил напишется так:

$$\Sigma \left[\frac{mv_2^2}{2} - \Phi(r_2) \right] = \Sigma \left[\frac{mv_1^2}{2} - \Phi(r_1) \right].$$

Назовем $\Sigma \frac{mv^2}{2}$ — кинетической энергией системы, а $\Sigma [- \Phi(r)]$ — потенциальной энергией системы.

Тогда уравнение дает следующее положение: в системе замкнутой, где внешние силы отсутствуют и условия от времени явно не зависят, а силы внутренние являются лишь функциями расстояний точек системы и направлены по линиям, соединяющим точки, — в такой системе сумма потенциальной и кинетической энергии остается постоянной.

Вот и всё, что можно вывести из принципов механики для закона сохранения энергии. Но в такой формулировке закон сохранения энергии является крайне ограниченным, и потому гораздо рациональнее считать этот принцип опытным.

Предположим теперь, что имеем систему, на которую действуют внешние силы, а кроме того имеется и воздействие тепла. Если воздействие это идет извне, то его легко ввести в уравнение живых сил. В самом деле, по принципу эквивалентности, всякое тепловое воздействие можно оценить как работу сил. Пусть за бесконечно-малый промежуток времени сообщено извне системе тепло dQ ; тогда это можно рассматривать, как затраченную на систему работу внешних сил в количестве EdQ и, следовательно, можно написать:

$$\frac{1}{2} d \Sigma [mv^2 - 2 \Phi(r)] = \Sigma P_e dp_e + EdQ.$$

Таким образом получим уравнение уже термодинамического характера. Но гораздо труднее логически ввести в уравнение живых сил влияние тепла, являющегося результатом изменений внутри самой системы. Тогда нужно было бы сначала дать механическую схему тепловых воздействий, дать внутренний механизм тепловых явлений.

Попытки в этом роде были, но совершенно удовлетворительных результатов не имеется. В нашей практической термодинамике мы имеем дело отчасти с теплом, извне действующим на систему, отчасти с таким, которое является результатом изменения во внутреннем строении системы: тепловые явления в двигателях внутреннего сгорания. Но в этом последнем случае, как мы увидим впоследствии, без большой погрешности можно рассматривать дело так, как будто бы тепло сообщалось извне. Поэтому мы примем написанное выше уравнение за первое основное уравнение термодинамики.

Входящую в состав этого уравнения сумму живых сил точек системы мы расчленим на два слагаемых. Возьмем какой-нибудь элементарный объем внутри системы, и пусть координаты центра тяжести этого объема будут ξ, η, ζ , а координаты какой-нибудь материальной точки этого объема относительно осей, проходящих через центр тяжести параллельно осям, определяющим положение центра тяжести, будут x_c, y_c, z_c ; тогда координаты этой точки относительно осей, определяющих положение центра тяжести, найдутся:

$$x = \xi + x_c, \quad y = \eta + y_c, \quad z = \zeta + z_c.$$

Далее, скорости этой точки по осям будут:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\xi}{dt} + \frac{dx_c}{dt}, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{d\eta}{dt} + \frac{dy_c}{dt}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{d\zeta}{dt} + \frac{dz_c}{dt}.$$

Возведя равенства в квадрат, помножив обе части каждого на массу m точки и взяв сумму таких выражений относительно всего элементарного объема, получим:

$$\Sigma m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \left(\frac{d\xi}{dt} \right)^2 \Sigma m + \Sigma m \left(\frac{dx_c}{dt} \right)^2 + 2 \frac{d\xi}{dt} \Sigma m \frac{dx_c}{dt}.$$

Так же и по осям y и z . Но по определению центра тяжести имеем:

$$\Sigma m x_c = 0, \quad \Sigma m y_c = 0, \quad \Sigma m z_c = 0$$

и, дифференцируя эти равенства, получаем:

$$\Sigma m \frac{dx_c}{dt} = 0$$

и т. д.

Следовательно, получаем:

$$\Sigma m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \left(\frac{d\xi}{dt} \right)^2 \Sigma m + \Sigma m \left(\frac{dx_c}{dt} \right)^2$$

и т. д.

Сложив теперь эти равенства, написанные по всем трем осям, имеем:

$$\Sigma m v^2 = w^2 \Sigma m + \Sigma m v_c^2,$$

где w — скорость центра тяжести объема, а v_c — скорость какой-нибудь материальной точки относительно центра тяжести. Полученное равенство указывает, что живая сила рассматриваемого объема равняется живой силе всей массы, как бы сосредоточенной в центре

тяжести, сложенной с живой силой в движении материальных точек относительно центра тяжести. Это положение справедливо для всякого объема, так как мы при выводе равенства относительными размерами объема не пользовались. Поэтому мы можем теперь наше первое термодинамическое уравнение написать в такой форме:

$$\frac{1}{2} d\Sigma [mv_c^2 - 2\Phi(r)] + \frac{1}{2} d(w^2 \Sigma m) = \Sigma P_e dp_e + EdQ,$$

справедливой также для всякого объема. Назовем: $\frac{1}{2} d(w^2 \Sigma m)$ через dW , а $\frac{1}{2} d\Sigma [mv_c^2 - 2\Phi(r)]$ через dV , тогда имеем:

$$dW + dV = \Sigma P_e dp_e + EdQ.$$

Мы можем разбить конечный объем какой-нибудь системы на элементарные объемы; для каждого из таких объемов написать подобное равенство и затем сложить все полученные равенства. Тогда сумма различных dW даст изменение внешней живой силы рассматриваемого объема, сумма dV даст два ряда слагаемых. Первый состоит из суммы $\frac{1}{2} d\Sigma mv_c^2$ для различных элементарных объемов; эта сумма дает изменение молекулярной живой силы объема. Второй ряд слагаемых состоит из различных $d\Sigma [-\Phi(r)]$ и даст работу молекулярных сил всего объема при бесконечно-малом изменении его состояния. Это будет так называемая работа дисгрегации. В правой части равенства первое слагаемое даст сумму работ всех внешних сил.

При этом нужно, конечно, заметить, что при рассмотрении элементарного объема в работу внешних сил мы включали и работу воздействия со стороны соседних тоже элементарных объемов. Например, на поверхность рассматриваемого объема могло быть оказано давление со стороны соседних объемов.

Работа этого давления была внешней для данного объема. Но когда мы, переходя к конечному объему, суммируем все такие работы, то они, как равные и противоположные для двух соседних объемов, в сумме сократятся, и останется работа внешних для всего конечного объема сил. То же самое можно сказать и относительно тепловых взаимодействий между элементарными объемами. Для всего конечного объема останется только извне данное тепло. Случай же образования тепла внутри, как мы уже сказали, мы рассмотрим потом отдельно.

Поэтому из всего сказанного следует, что общий вид первого термодинамического уравнения будет тем же самым как для элементарного объема, так и для конечного. Оставляя прежние обозначения, мы назовем dV — бесконечно-малым изменением внутренней энергии системы. Это изменение складывается из изменения живой силы материальных точек или молекул системы и бесконечно-малой работы молекулярных сил взаимодействия. По самому происхождению своему dV будет полным дифференциалом, т.-е. дифференциалом некоторой функции V , которую назовем внутренней энергией системы. Она складывается из внутренней кинетической и внутренней потенциальной энергий системы. Что же касается W , то это будет внешняя кинетическая энергия, и мы можем наше первое термодинамическое уравнение выразить так: бесконечно-малое изменение внешней кинетической энергии системы, сложенное с бесконечно-малым изменением внутренней энергии, равно сумме элементарных работ внешних сил, сложенной с эквивалентом данного извне бесконечно малого количества тепла. Переходя от бесконечно-малых величин к конечным, можем написать для всякого объема:

$$W_2 - W_1 + V_2 - V_1 = \Sigma \int P_e dp_e + EQ.$$

Опять-таки нужно помнить, как это было уже сказано, что изменение как внешней кинетической энергии, так и изменение внутренней энергии не зависит от промежуточных стадий системы, а зависит лишь от начального и конечного состояния. Что же касается работы внешних сил, то, пока нам не дан закон зависимости каждой из них от последовательных состояний системы, мы не можем подсчитать работу их. Если внешние силы противодействуют движению рассматриваемой системы, то работа их будет отрицательна, и в этом случае первое термодинамическое уравнение напишется так:

$$W_2 - W_1 + V_2 - V_1 + \Sigma \int P_e dp_e = EQ$$

и дает положение: тепло, извне данное системе, идет на изменение внешней кинетической энергии, на изменение внутренней энергии и на работу преодоления внешних сопротивлений. Точно так же

и EQ может быть отрицательным: это будет тогда, когда от системы отнимается тепло внешней средой.

Внешней кинетической энергией или ее изменением часто можно пренебрегать. Это будет иметь место тогда, когда внешние движения системы незначительны. Рассмотрим, например, газ, работающий в поршневой машине. Скорость перемещения поршня, даже и в так называемых быстроходных машинах, редко превышает 15 м в секунду. Между тем скорость распространения упругих колебаний превышает 300 м в секунду. При сравнительно небольших размерах наших поршневых машин ясно, что всякое изменение, например, давления у поршня, мгновенно передается всей заключенной под поршнем массе, и, следовательно, можно считать, что давление в каждый данный момент одинаково во всей массе газа. Отсюда следует, что мы можем считать эту массу в каждый данный момент приблизительно как находящуюся в покое, т.-е. можем пренебречь ее внешней кинетической энергией.

Не то будет, когда мы имеем струю газа, вытекающего из резервуара, где имеется большое давление. Здесь скорости в текущей струе могут быть большой величины, могут быть равны и даже превышать скорость распространения упругих колебаний. В этом случае нельзя пренебречь внешней кинетической энергией. Для первого же случая поршневых машин мы можем написать основное термодинамическое уравнение в упрощенной форме.

$$V_2 - V_1 + \Sigma \int P_e dp_e = EQ$$

или в дифференциальной форме:

$$dV + \Sigma P_e dp_e = EdQ,$$

где работа внешних сил принята противодействующей системе. Разделим обе части этого уравнения на E и введем $A = 1/E$, как термический эквивалент работы; далее, AdV обозначим через dU , т.-е., другими словами, изменение внутренней энергии будем прямо выражать в тепловых единицах; получим упрощенное уравнение в виде:

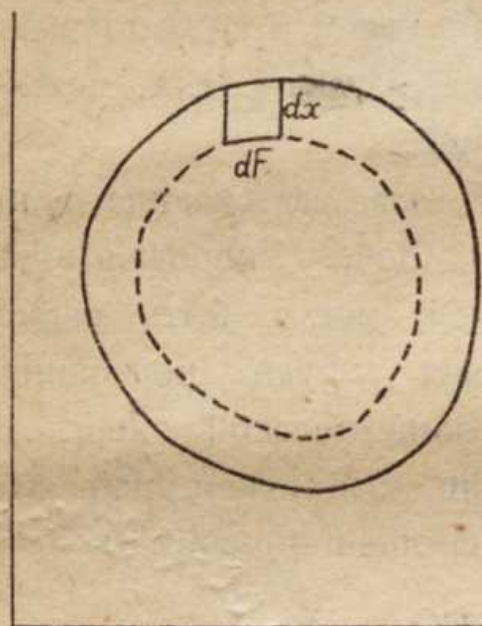
$$dU + A \Sigma P_e dp_e = dQ.$$

Уравнение справедливо лишь в случаях, когда можно пренебрегать внешней кинетической энергией. В противном случае имеем уравнение:

$$AdW + dU + A \Sigma P_e dp_e = dQ.$$

Мы будем пока рассматривать лишь случаи первого рода. При этом займемся вопросами, связанными с тепловыми машинами. В тепловых же машинах система, подлежащая воздействию тепла и внешних сил, так называемое рабочее тело, обычно является телом газообразным, паром, или смесью пара и жидкости. Во всех таких случаях рабочее тело заключено в известном объеме, и внешние силы можно привести к внешним давлениям на поверхность этого объема.

Представим себе какой-нибудь объем с податливой поверхностью, в котором заключено рабочее тело. На поверхность действуют внешние силы в виде давления. Но так как объем находится у нас как бы во внешнем равновесии, то давление на поверхность будет одинаковым на каждую единицу площади. На том же самом



Черт. 2.

основании и внутри в рассматриваемый момент давление будет везде одинаково. Мы и видели на примере поршневой машины, что в каждый данный момент давление во всей массе под поршнем можно принимать одинаковым. Выделим (черт. 2) на поверхности площадку dF . Давление на нее будет $p \cdot dF$, где p — давление на единицу площади. Пусть в следующий момент объем деформировался и площадка передвинулась на dx в направлении, противоположном давлению. Давление тоже могло измениться и обратиться в $p + dp$. Но, прене-

брегая малыми высших порядков, мы можем отрицательную работу давления положить по абсолютной величине равной $p \cdot dF \cdot dx$ и для всего объема $p \cdot \sum dF \cdot dx = p dV$, где dV будет бесконечно-малым изменением всего объема, так как сумма $dF \cdot dx$, на весь объем распространенная, очевидно даст полное бесконечно-малое изменение всего объема. Следовательно, для таких случаев наше первое термодинамическое уравнение напишется:

$$dU + p dV = dQ$$

и словами выражается так: тепло, данное работающему в калорической машине телу, идет на изменение вну-

тренней энергии и на работу преодоления внешнего давления. В конечной форме уравнение будет:

$$U_2 - U_1 + A \int p dV = dQ.$$

Мы будем принимать, что у нас имеется единица веса рабочего тела, и к нему мы будем относить уравнение. Тогда изменение объема будет изменением удельного объема; его мы обозначим через v . Для тепла и внутренней энергии оставим прежние обозначения. Следовательно, имеем:

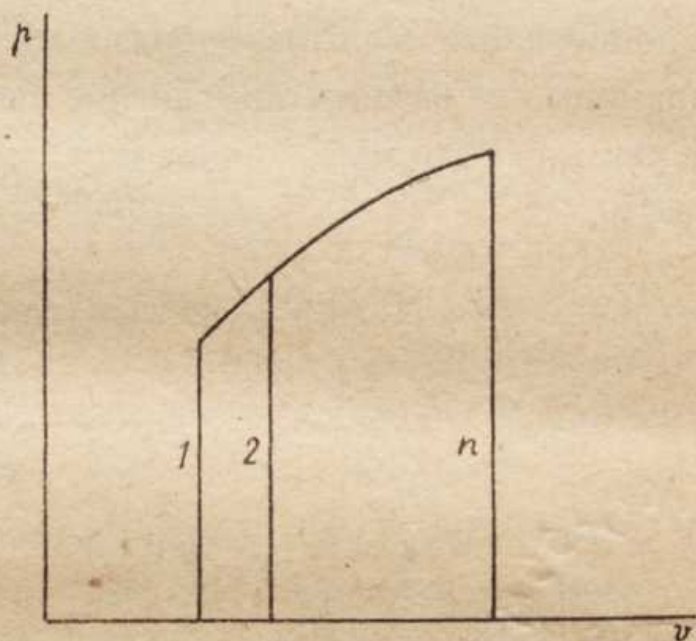
$$dU + A p dv = dQ.$$

Числа v и V связаны между собою соотношением $V = Gv$, где G есть вес объема V . Легко видеть по самому происхождению понятия внутренней энергии, что, если dU есть изменение ее для единицы веса, то при тех же условиях изменение внутренней энергии G единиц веса выразится $G \cdot dU$. То же можно сказать и относительно dQ , и, следовательно, для G единиц веса уравнение будет:

$$G \cdot dU + A p dV = G \cdot dQ.$$

Тем самым мы будем видеть, относится ли уравнение к единице веса или нет.

Выражение бесконечно-малой работы внешнего давления, т.-е. $A p dv$, само указывает, что конечную работу за время перехода системы из одного состояния в другое мы можем тогда только выразить, т.-е. тогда только вычислить $A \int p dv$, когда дана зависимость между p и v , иными словами: значение p для каждого v , что опять-таки повторяет сказанное выше о работе внешних сил. Эту зависимость обыкновенно дают графически в виде так называемой диаграммы в системе координат p, v . Берут для этого две взаимно прямоугольные оси, на абсциссах откладывают значения v в кубических метрах, а на ординатах p в килограммах на квадратный метр. Соединяя полученные точки, имеем закон зависимости p от v (черт. 3). Площадь, заключенная между кривой зависимости,



Черт. 3.

двумя крайними ординатами 1 и n и осью абсцисс, дает, согласно правилам интегрального исчисления $\int_1^n p dv$ при изменении v от значения первого до значения n -ного, т.-е. дает работу внешнего давления в килограммометрах. При $dv > 0$ тело будет расширяться, преодолевать внешнее давление, и в нашем уравнении работа преодоления, т.-е. (в калориях) $Ap dv$ или, в конечном виде, $A \int p dv$, — будет положительной; в противном случае, т.-е. при $dv < 0$, работа будет отрицательной, и внешнее давление будет сжимать тело; тогда говорят обычно: работа извне затрачена была на сжатие тела. Но система координат p, v важна не только тем, что мы можем ею изображать работу внешних сил. Она, как мы дальше увидим, дает нам возможность характеризовать состояние газообразного или парообразного тела. Но, чтобы указать здесь примеры и развить применение первого термодинамического уравнения, необходимо обратиться к так называемым совершенным газам.

ГЛАВА III.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ.

Как известно из физики, газо- и парообразные тела характеризуются в своем состоянии тремя параметрами: удельным объемом, давлением и температурой. Удельный объем есть объем единицы веса, следовательно, если удельный вес, т.-е. вес единицы объема, назовем через γ , а удельный объем через v , то будем иметь соотношение: $\gamma v = 1$. Давление, как было сказано, дается в килограммах на единицу площади. Температура обычно подразумевается так называемая абсолютная, т.-е. нуль которой лежит на 273° Цельсия (273° C) ниже нуля Цельсия. Она является величиной существенно положительной, и в этом заключается удобство ее применения. Обозначается она обыкновенно через T , температура же по Цельсию обозначается $\pm t^\circ$ C. Мы могли бы представить себе в пространстве три взаимно-перпендикулярные оси v , p , T и точкой, отнесенной к этим осям, характеризовать состояние тела. Ряд таких точек даст поверхность, которая и будет наглядным изображением изменений состояния тела. Но не все эти три параметра суть независимые переменные: между ними существует обычно или функциональная или же табличная зависимость, т.-е. по двум из них определяется третий. Зависимость эта, разумеется, выясняется лишь из опытов, так что по существу имеется всегда только табличная зависимость. Иногда удастся табличную зависимость заменить более или менее удачной функциональной, т.-е. подобрать соотношение $f(p, v, T) = 0$, которое хорошо представляет табличную зависимость. Иногда это не удастся, или же вид функции настолько сложен, что применять ее для практических вычислений становится неудобным. Тогда пользуются обычными приемами интерполяции и разложения в ряды. Так или иначе, но мы можем сказать, что обыкновенно из трех параметров два могут быть взяты за независимые, а третий определится

по двум первым. Называют функциональную зависимость между параметрами p , v , T — характеристическим уравнением тела. В действительности это есть упрощенная форма опытного, т.-е. табличного, соответствия между тремя параметрами. К числу таковых упрощенных форм относится и так называемое характеристическое уравнение совершенных газов, имеющее обширное практическое применение. Явилось оно, как известно, из опытов Мариотта, где газ при постоянной температуре подвергался сжатию и наблюдалось соотношение между объемами и давлениями, и опытов Гей-Люссака, где наблюдалось расширение газа от повышения температуры при постоянном давлении. В результате получилось уравнение, довольно хорошо представляющее опытные соотношения, хотя, как мы увидим впоследствии, не вполне оправдывающееся для области низких температур и высоких давлений. Мы будем пока им пользоваться ввиду его практически удобной формы. Уравнение пишется:

$$pv = RT,$$

где p — давление в килограммах на квадратный метр, v — удельный объем в кубических метрах, R — постоянное, а T — абсолютная температура. Согласно поставленным наименованиям, величина R будет выражаться в килограммометрах, если считать T числом отвлеченным. Но если считать T , наоборот, в килограммометрах, на что есть известные, как увидим впоследствии, термодинамические указания, то R будет числом отвлеченным. Мы примем, однако, обычное наименование T как числа отвлеченного.

Мы написали характеристическое уравнение для единицы веса. Если бы имелось G единиц массы, то, помноживши обе части уравнения на G , имеем:

$$pGv = GRT,$$

но Gv — есть видимый объем G единиц веса; называя его через V , получим:

$$pV = GRT.$$

Рассмотрим теперь изменение состояния газа, когда давление остается постоянным, так называемый процесс при постоянном давлении. Из характеристического уравнения видно, что в этом случае объем газа будет пропорционален абсолютной температуре. Если же мы будем, не изменяя объема (процесс при постоянном объеме) — менять температуру и давление, то давление

будет пропорционально абсолютной температуре. Для единицы веса газа фактором пропорциональности в обоих случаях будет постоянное R . Это постоянное, различное для различных газов, как бы характеризует природу каждого газа. Но с тепловой точки зрения есть еще важные физические величины, также характеризующие газ. Это — теплоемкости. Процессы при постоянном давлении и при постоянном объеме с тепловой точки зрения характеризуются тем, что в них количество тепла, данное газу или отнятое у него, пропорционально изменению температуры. При этом подразумеваются и бесконечно-малое количество тепла и такое же изменение температуры. Таким образом мы можем написать для процесса постоянного давления:

$$dQ = c_p dT,$$

а для процесса постоянного объема:

$$dQ = c_v dT.$$

Величины c_p и c_v могут меняться в зависимости от температур, а можно себе представить, что они меняются и от изменения давлений. Поэтому-то для характеристики того и другого процесса и взяты бесконечно-малое количество тепла и такое же изменение температуры.

Означенные характеристики обоих процессов можно отнести не только к совершенным газам, но и к другим телам природы, где только мыслимы оба процесса, например, к парам каких-нибудь жидкостей, вообще же — ко всем телам, имеющим важное значение в практической термодинамике. Величины c_p и c_v , как известно, называются теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме, и их наименование, как видно, зависит от наименования T .

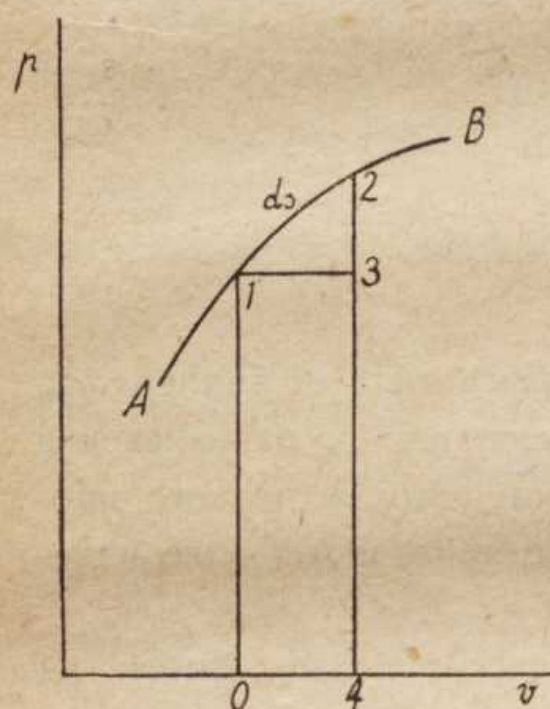
Но, как мы условились, T — число отвлеченное, и, следовательно, обе теплоемкости выразятся в калориях.

Рассмотрим теперь какое-нибудь изменение состояния тела газо- или парообразного. Мы можем изобразить это изменение точками кривой в системе координат p, v , и нам не нужно прибегать к трех-осной системе, так как по двум параметрам p и v третий T определится. Пусть кривая AB (черт. 4) изображает изменение состояний тела или, как говорят, процесс, совершаемый телом. Возьмем бесконечно-малый участок ds этого процесса.

Процесс принимаем совершающимся достаточно медленно и тогда можем сказать, что параметры p , v и T в каждый данный момент имеют одинаковое значение во всей массе тела. В процессе могло участвовать и тепло, поэтому мы можем для участка ds этого процесса применить первое термодинамическое уравнение в форме:

$$dU + A p dv = dQ.$$

Приведем через крайние точки 1 и 2 участка ds ординаты 10 и 24; тогда $A p dv$ будет эквивалентно площади 0124. Проведем теперь через 1 прямую 13 параллельно оси v и представим себе, что тело вместо процесса ds совершило два процесса: 1—3



Черт. 4.

и 3—2. Первый будет процессом при постоянном давлении, так как p не меняется, второй будет процессом при постоянном объеме, так как v не меняется. Сравним оба процесса: ds и сложный процесс 132 в отношении количества тепла, участвующего в них. Тепло идет на изменение внутренней энергии и на внешнюю работу.

Но оба процесса, ds и сложный 132, имеют начальную и конечную точки одинаковыми, а так как изменение внутренней энергии зависит лишь от начального и конечного состояний тела, то в обоих процессах dU будет одинаковым. Внеш-

няя работа в сложном процессе будет меньше, чем в процессе ds на величину треугольника 132. В этом треугольнике 1—3 есть изменение объема в процессе ds , т.-е. dv , а 3—2 есть изменение давления в том же процессе ds , т.-е. dp . Площадь треугольника 132 поэтому будет равна $\frac{1}{2} dv dp$ и в сравнении со всею площадью 0124, измеряемой произведением $p dv$, будет величиной малой, как величина второго порядка. Поэтому ею можно пренебречь, и тогда получится, что количество тепла, участвовавшего в процессе ds , равно количеству тепла, участвовавшего в сложном процессе 132. Но в этом последнем тепло распадается на два слагаемых; тепло процесса 1—3 — постоянного давления и тепло процесса 3—2 — постоянного объема. Чтобы выразить каждое слагаемое, нужно знать соответственное изменение температуры. За независимые параметры мы возьмем

p и v ; тогда T , согласно предыдущему, явится их функцией, и по тому, согласно правилам анализа, имеем:

$$dT = \frac{\partial T}{\partial p} dp + \frac{\partial T}{\partial v} dv.$$

Но в процессе 1 — 3 давление не менялось, следовательно, в нем изменение температуры выразится величиною $\frac{\partial T}{\partial v} dv$, а тепло процесса 1 — 3 выразится величиною $c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv$. На таком же основании для процесса 3 — 2 имеем тепло величиною $c_v \frac{dT}{dp} dp$. Поэтому получается

$$dQ = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp.$$

Это выражение тепла для какого-нибудь бесконечно-малого процесса справедливо для всякого тела, у которого определены c_p и c_v . Приравняем это выражение dQ тому, какое дает первое термодинамическое уравнение, получим:

$$dQ = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp = dU + A p dv.$$

Из этого равенства мы можем определить dU .

Имеем:

$$dU = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv - A p dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp.$$

Но dU должно быть полным дифференциалом, поэтому, согласно правилам анализа, должно иметь место соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} - A p \right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(c_v \frac{\partial T}{\partial p} \right),$$

т.-е.

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(c_v \frac{\partial T}{\partial p} \right) = A.$$

Это соотношение, справедливое для всех тел, где имеется c_p и c_v , налагает некоторые условия на самый вид характеристического уравнения. Возьмем для примера совершенный газ с его уравнением $pv = RT$. Опытами установлено, что в так называемых совершенных газах c_p и c_v зависят только от температур. Следовательно, в этих случаях равенство примет вид

$$c_p \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} - c_v \frac{\partial^2 T}{\partial v \partial p} = A.$$

Но, согласно уравнению $pv = RT$, имеем: $\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} = \frac{1}{R}$, и потому для всех совершенных газов должно иметь место соотношение:

$$c_p - c_v = AR,$$

или

$$E(c_p - c_v) = R.$$

Нетрудно видеть, что эти равенства есть выражение рассуждений Майера при выводе им числа E . Действительно, работа единицы веса газа при нагревании его от 0°C до 1°C при постоянном давлении выразится количеством:

$$p(v_1 - v_0) = R(T_1 - T_0) = R \cdot 1^\circ,$$

а излишек тепла, произведший эту работу, количеством $(c_p - c_v)1^\circ$, откуда и получим $E(c_p - c_v) = R$. Но все рассуждение Майера основывалось на том, что работа дисгрегации газов равна нулю. Следовательно, это соотношение есть выражение того же свойства газов, и таким образом мы видим, что уже само уравнение $pv = RT$ указывает на равенство нулю работы дисгрегации и справедливо лишь при этом условии.

Мы можем теперь, на основании полученных соотношений, вывести выражение внутренней энергии газов. Действительно, взяв выражение

$$dU = \left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} - Ap \right) dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp$$

и подставив значения $\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{R}$ и $\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{v}{R}$ согласно характеристическому уравнению, имеем:

$$dU = \frac{p}{R} (c_p - AR) dv + \frac{v}{R} c_v dp,$$

т.-е.

$$dU = \frac{c_v}{R} (pdv + vdp) = c_v dT,$$

так как $\frac{1}{R} (pdv + vdp) = dT$, согласно уравнению $pv = RT$.

Так как dU есть полный дифференциал, то c_v для совершенных газов может быть только функцией температуры или же постоянной величиной, но никак не может зависеть от давления. В тех же случаях, где таковая зависимость наблюдается, уравнение $pv = RT$ места уже не имеет, иначе мы противоречили бы одному из основных положений термодинамики относительно характера изменения

внутренней энергии. Далее, мы можем вывести еще одно заключение. Внутренняя энергия складывается из кинетической и потенциальной. Изменение последней и дает работу дисгрегации. Но она в совершенных газах отсутствует. Следовательно, в совершенных газах все изменение внутренней энергии является результатом изменения кинетической энергии.

Но, с другой стороны, мы видим из выражения внутренней энергии совершенных газов, что изменение ее зависит только от изменения температуры. Отсюда можно вывести, что так называемая абсолютная температура тесно связана с кинетической энергией молекул газов, и естественным является положить эти величины пропорциональными одна другой. Тогда абсолютная температура измерялась бы теми же единицами, как и живая сила, т.-е. килограмметрами. Но такой шкалы не существует.

В конечном виде выражение внутренней энергии напишется для совершенных газов так:

$$U_1 - U_0 = \int_0^1 c_v dT.$$

Если считать c_v постоянным, т.-е. пренебречь изменением этой теплоемкости с изменением температуры, то изменение внутренней энергии будет пропорционально изменению температуры:

$$U_1 - U_0 = c_v (T_1 - T_0).$$

Если же предположить зависимость c_v от температуры в простейшем виде $c_v = c_{v_0} + \alpha T$, то получим:

$$U_1 - U_0 = c_{v_0} (T_1 - T_0) + \frac{\alpha}{2} (T_1^2 - T_0^2),$$

т.-е.

$$U_1 - U_0 = (T_1 - T_0) c_{v_m},$$

где

$$c_{v_m} = c_{v_0} + \alpha \frac{T_1 + T_0}{2},$$

т.-е. средней теплоемкости между температурами T_1 и T_0 .

Подставив выражение изменения внутренней энергии для совершенных газов в первое термодинамическое уравнение, получим:

$$dQ = c_v dT + A p dv.$$

Уравнение в такой форме применимо только к совершенным газам. В конечном виде уравнение напишется:

$$Q = c_{vm}(T_1 - T_0) + A \int p dv.$$

Теперь мы можем видеть, что величины R , c_v и c_p действительно являются характеристиками какого-нибудь газа. Пусть два газа совершают один и тот же процесс, изображенный в координатах p , v кривой AB (черт. 5). Начальное состояние обоих газов изображается точкой A , конечное — точкой B . Внешняя работа для обоих газов будет измеряться площадью $aABb$. Пусть газы имеют постоянные в характеристическом уравнении соответственно R_1 и R_2 , а теплоемкости при постоянном объеме c_{v1} и c_{v2} пусть в A значения p и v будут p_1 , v_1 , а в B — p_2 , v_2 . Тогда температура для первого газа в точке A будет $p_1 v_1 / R_1$, а для второго $p_1 v_1 / R_2$. Соответственно в точке B температуры будут: $p_2 v_2 / R_1$ и $p_2 v_2 / R_2$.

Первое термодинамическое уравнение для всего процесса AB для первого газа будет:

$$Q_1 = \frac{c_{v1m}}{R_1} (p_2 v_2 - p_1 v_1) + A \text{ площадей } aABb,$$

а для второго

$$Q_2 = \frac{c_{v2m}}{R_2} (p_2 v_2 - p_1 v_1) + A \text{ площадей } aABb,$$

где

$$A = \frac{1}{427},$$

и, как видим, разница в выражении Q_1 и Q_2 происходит от разницы в значениях c_v и R . Но для совершенных газов по c_v и R узнается и c_p из соотношения

$$c_p - c_v = AR$$

и, обратно, по c_p и R можно узнать c_v . Поэтому эти величины действительно характеризуют совершенный газ в термодинамическом отношении. Заметим здесь же, что, если имеется зависимость для c_v от температуры в виде $c_v = c_{v0} + \alpha T$, то для c_p будем иметь также $c_p = c_{p0} + \alpha T$, так как разность величин c_p и c_v есть величина постоянная и коэффициент α поэтому должен быть один и тот же в обоих выражениях. Далее, нужно сделать еще замеча-

ние. Представим себе газ, состоящий из механической смеси совершенных газов. Он будет тоже совершенным газом; таков, например, воздух состоящий из смеси, главным образом, кислорода и азота. Мы впоследствии увидим, как в такой смеси определять величины R , c_p и c_v , если известны значения таковых же величин для газов, входящих в смесь. Пусть имеются две такие смеси, являющиеся совершенными газами. Обе смеси разнятся друг от друга по своему химическому составу и, следовательно, будут два совершенно различных, с химической точки зрения, тела. Но предположим, что величины R , c_p и c_v у обеих смесей одинаковы.

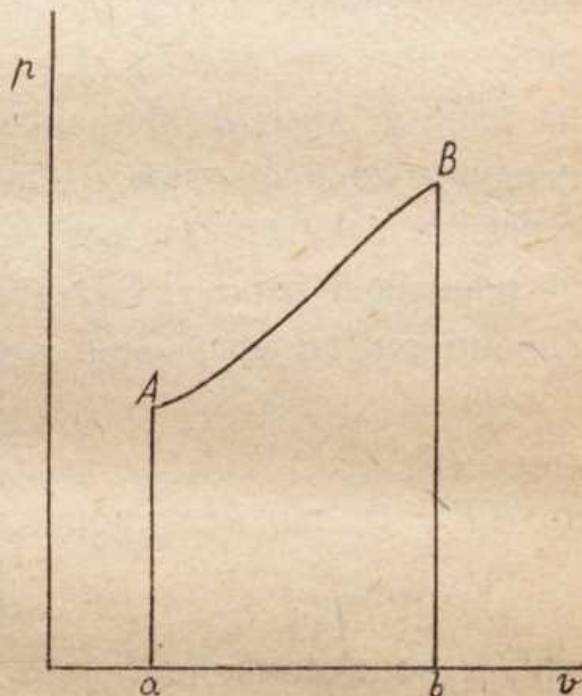
Тогда, как мы видим из термодинамического уравнения, обе смеси будут с термодинамической точки зрения совершенно эквивалентны. И если, например, в процессе AB (черт. 5), до какой-нибудь промежуточной точки между A и B , участвовало сначала одно тело, а потом от этой точки—другое, то с термодинамической точки зрения это все равно, как если бы участвовало одно и то же тело.

Для термодинамической характеристики важны только R , c_p и c_v , если дело идет о совершенном газе.

Мы увидим впоследствии, что это замечание важно для практических приложений начал термодинамики.

Теперь же мы рассмотрим два процесса, имеющих особое значение в термодинамике.

Первый из них есть процесс изотермический. В этом процессе тело меняет свое состояние, не меняя температуры. Если имеется характеристическое уравнение в виде $f(p, v, T) = 0$, то изображение изотермы в системе координат p и v получится, если положить в этом уравнении $T = \text{const.}$, т.-е. уравнение изотермы будет $f(p, v, c) = 0$. Для совершенных газов уравнение изотермы будет $pv = \text{const.}$ Соотношение это есть закон Мариотта и в системе координат p и v дает равнобокую гиперболу с осями координат как асимптотами. Через данную точку с координатами p и v можно, разумеется, провести только одну равнобокую гиперболу, и существует известный графический прием



Черт. 5.

построения ее точек. Но данной точке в системе p, v соответствует определенная температура по уравнению $T = pv/R$. Поэтому мы можем построить ряд гипербол для различных температур и этой сетью их указать наглядно распределение температур на плоскости координат p и v . Предположим далее, что имеется определенный изотермический процесс AB с совершенным газом (черт. 6).

Рассмотрим особенности этого процесса с тепловой точки зрения. Пусть газ расширяется, сохраняя свою температуру, т.-е. процесс идет в направлении от A и B . При этом совершается положительная внешняя работа, измеряемая площадью $aABb$. Если бы изотермический процесс происходил не с совершенным газом, а с каким-нибудь другим телом, то, помня первое термодинамическое уравнение в упрощенной форме, мы сказали бы: на этот процесс изотермического расширения требуется тепло, во-первых, на работу дисгрегации молекул и, во-вторых, на внешнюю работу, измеряемую площадью $aABb$. Но в совершенных газах работа дисгрегации отсутствует, следовательно, все тепло в этом случае пошло на внешнюю работу. То же самое мы можем видеть и из термодинамического уравнения для совершенных газов; имеем:

$$dQ = c_v dT + A p dv,$$

но $dT = 0$, так как процесс — изотермический, и следовательно

$$dQ = A p dv,$$

или, в конечном виде:

$$Q = A \int_{Aa}^{Bb} p dv.$$

Для интегрирования подставим p из уравнения изотермы $p v = p_1 v_1 = p_2 v_2$, где p_1 и v_1 — значения для начального состояния, а p_2, v_2 — для конечного.

Получим:

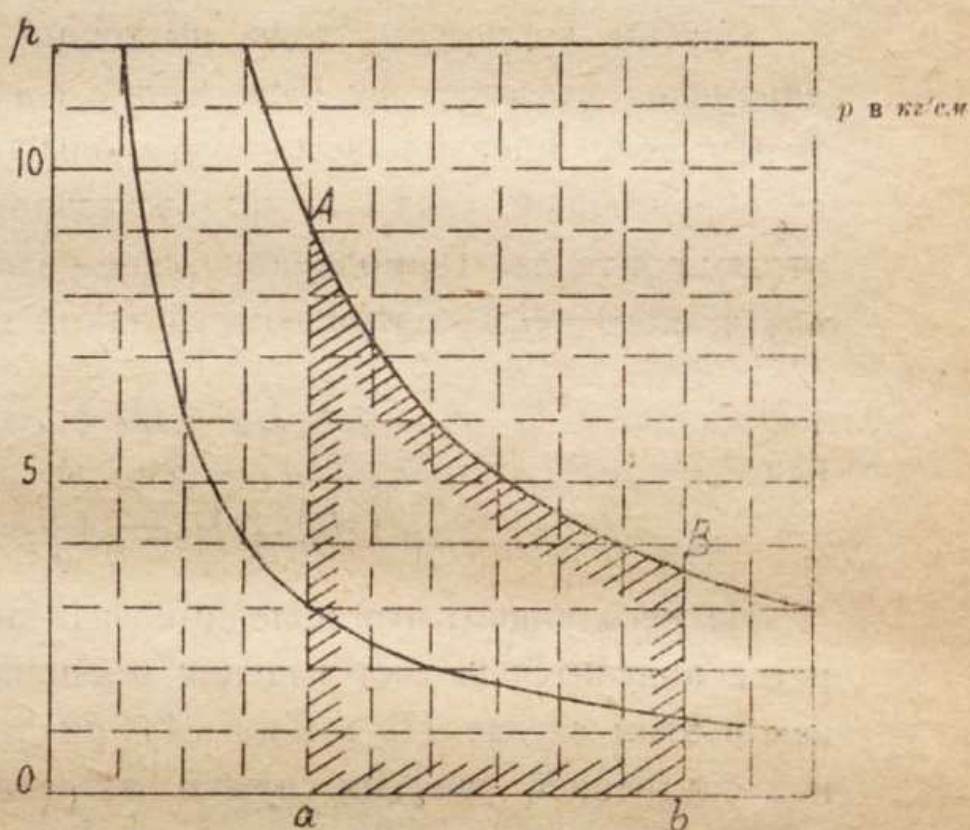
$$Q = A p_1 v_1 \int_1^2 \frac{dv}{v} = A p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = A R T \ln \frac{v_2}{v_1},$$

где $\ln$ — натуральный логарифм, а T — температура изотермы. Процесс изотермический, в случае совершенных газов, является, как мы видим, также процессом изодинамическим, т.-е. таким, в котором внутренняя энергия остается постоянной величиной. Для дру-

гих тел этого не будет, так как в них работа дисгрегации не равна нулю.

Процесс изотермический для всех тел замечателен в следующем отношении. Мы можем себе представить медленное расширение тела по изотерме, при этом температура тела будет одинаковой с температурой внешней среды, если тело от этой среды не изолировано, и может происходить теплообмен. Так, например, может происходить опыт Мариотта с расширением газов. Но мы видели, что при изотермическом расширении потребуется тепло на внешнюю работу расширения и на работу дисгрегации, если

тело не является совершенным газом. Это тепло берется из внешней среды, вследствие происходящего теплообмена. При этом внешняя среда сохраняет свою температуру, так как запас тепла в ней весьма велик и отнятие сравнительно небольшого количества тепла не повлияет на температуру внешней среды. В такой обстановке может происходить тот же опыт Мариотта. Представим себе теперь, что мы тоже медленно затем



Черт. 6.

сжимаем тело, оставляя температуру его прежней и давая совершаться теплообмену с внешней средой. Мы при этом затратим работу, равную той, какая прежде получалась, и отдадим назад во внешнюю среду, разумеется, то самое количество тепла, какое прежде было взято телом из внешней среды. Это видно и из общего термодинамического уравнения для медленных процессов:

$$Q = U_2 - U_1 + A \int p dv.$$

В обратном процессе правая часть этого уравнения, оставаясь той же абсолютной величины, меняет свой знак — внутренняя энергия изменяется обратно, и внешняя работа тоже обратная. Следовательно, и левая часть уравнения, оставаясь той же величины,

изменит свой знак, и если в прямом процессе телу было сообщено тепло, то в обратном тело отдаст это тепло назад. В изотермическом процессе эта отдача тепла будет происходить в ту же среду, из которой тело брало тепло в прямом процессе, т.-е. в процессе расширения. И после того как тело придет в начальное свое состояние, и среда придет в начальное состояние, так как то, что она потеряла в прямом процессе, — некоторое количество тепла — будет отдано ей назад в обратном процессе.

Эта особенность изотермического процесса, как мы увидим впоследствии, имеет очень важное значение.

Другим процессом, тоже имеющим важное значение в термодинамике, является так называемый адиабатический процесс. В нем тело предполагается изолированным в тепловом отношении от окружающей среды и, следовательно, не получающим, но и не отдающим тепла. Термодинамическое уравнение в упрощенной форме, для всякого тела, совершающего такой процесс, напишется:

$$0 = U_2 - U_1 + A \int p dv$$

или

$$U_1 - U_2 = A \int p dv.$$

Из него видим, что положительная внешняя работа в этом процессе получится за счет падения величины внутренней энергии, так как в этом случае $U_1 > U_2$ и $A \int p dv > 0$. Наоборот, для повышения внутренней энергии нужно затратить работу, т.-е. сжимать тело. Для совершенных газов легко получить уравнение адиабаты в системе p и v .

Имеем для этого процесса с совершенным газом:

$$0 = c_v dT + A p dv = \frac{c_v}{R} d(pv) + A p dv$$

или

$$c_v (pv) + (c_p - c_v) p dv = 0.$$

Если принять, что c_v и c_p зависят от температуры, и ограничиться только линейной зависимостью, т.-е. положить $c_v = c_{v_0} + \alpha T$, то уравнение примет вид

$$c_{v_0} d(pv) + \alpha T d(pv) + (c_{p_0} - c_{v_0}) p dv = 0.$$

По разделении обеих частей уравнения на $pv = RT$ имеем:

$$c_{v_0} \frac{d(pv)}{pv} + \frac{\alpha}{R} d(pv) + (c_{p_0} - c_{v_0}) \frac{dv}{v} = 0.$$

Интегрируя, имеем:

$$c_{v_0} \ln(pv) + \frac{\alpha}{R}(pv) + (c_{p_0} - c_{v_0}) \ln v = \text{const.};$$

переходя от логарифмов к числам, получаем

$$p^{c_{v_0}} v^{c_{p_0}} e^{\alpha T} = \text{const.}$$

Извлекая из обеих частей уравнения корень степени c_{v_0} и называя отношение $c_{p_0} : c_{v_0}$ через k_1 , получим:

$$pv^{k_1} e^{\alpha T/c_{v_0}} = \text{const.}$$

Если c_v и c_p считать постоянными, то $\alpha = 0$, и тогда уравнение принимает простой вид

$$pv^k = \text{const.}$$

Но здесь k равно отношению $c_p : c_v$, когда обе эти величины принимаются за постоянные. Можно выяснить разницу в изображении адиабаты в том и другом случае, т.-е. когда c_p и c_v принимаются переменными и когда они принимаются постоянными. Но сначала выведем уравнение адиабаты для совершенных газов в параметрах T и v .

Уравнение

$$c_v dT + A p dv = 0$$

по разделении на $pv = RT$ дает:

$$c_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v} = 0.$$

Подставляя вместо c_v выражение $c + \alpha T$ и интегрируя, получаем:

$$c_{v_0} \ln T + \alpha T + AR \ln v = \text{const.},$$

что может быть написано:

$$T^{c_{v_0}} v^{AR} e^{\alpha T} = \text{const.}$$

Но $AR = c_{p_0} - c_{v_0}$, и следовательно, извлекая из обеих частей равенства корень степени c_{v_0} , получим:

$$Tv^{k_1 - 1} e^{\alpha T/c_{v_0}} = \text{const.}$$

А для c_p и c_v — постоянных подобным же образом будем иметь:

$$Tv^{k-1} = \text{const.}$$

Предположим теперь, что мы взяли какую-нибудь начальную точку в системе p, v с координатами p_1, v_1 и строим, выходя из нее, например, адиабату сжатия. Одну кривую мы построим в предположении c_p и c_v — постоянными, а другую — переменными и сравним обе кривые. Возьмем воздух, как пример совершенного газа, и пусть начальная точка обозначает состояние воздуха при атмосферном давлении и $T = 273$. Найдем температуры, которые будут соответствовать десяти- и стократному сжатию, для того и другого предположения относительно c_p и c_v . Воспользуемся уравнением:

$$T v^{k_1 - 1} e^{\alpha T / c_{v_0}} = \text{const.} = T_1 v_1^{k_1 - 1} e^{\alpha T_1 / c_{v_0}}$$

для воздуха имеются следующие данные относительно постоянных, входящих в это уравнение:

$$c_p = 0,2245 + 0,000042 T,$$

и так как AR для воздуха равняется 0,0686, то

$$c_v = 0,1559 + 0,000042 T.$$

Следовательно:

$$k_1 = 1,44, \alpha = 0,000042 \quad \text{и} \quad c_{v_0} = 0,1559.$$

В случае десятикратного сжатия уравнение напишется:

$$T e^{\alpha T / c_{v_0}} = 273 \cdot (10)^{0,44} \cdot e^{273 \alpha / c_{v_0}}.$$

Берем обыкновенные логарифмы от обеих частей равенства, получаем:

$$\lg T + 0,000117 T = 2,908,$$

откуда находим

$$T \approx 676^\circ.$$

Для определения соответственного p воспользуемся уравнением:

$$p v^{k_1} e^{\alpha T / c_{v_0}} = p_1 v_1^{k_1} e^{\alpha T_1 / c_{v_0}}.$$

В нашем случае оно напишется:

$$p e^{0,00027 T} = p_1 (10)^{1,44} e^{0,00027 T_1}.$$

Приняв во внимание, что у нас $p_1 = 1$ атмосфере, а $T_1 = 273^\circ$, и опять логарифмируя, получим:

$$\lg p = 1,393, \quad \text{а} \quad p = 24,7 \text{ атмосфер.}$$

Если бы мы предположили c_p и c_v постоянными, то, для определения конечного давления при десятикратном сжатии, имели бы уравнение:

$$pv^k = p_1 v_1^k$$

и отсюда

$$p = 10^k.$$

Для совпадения результатов в том и другом предположении мы должны были бы принять в последнем уравнении $k = 1,393$.

Но если мы обратимся к стократному сжатию, то, вычисляя подобным же образом, найдем:

$$T \approx 1500, \quad p \approx 546 \text{ атмосфер}$$

и для величины k в уравнении $pv^k = \text{const.}$ получим уже другое значение, именно $k = 1,37$.

Рассмотрим теперь другой адиабатический процесс—тоже сжати и тоже начинающийся с атмосферного давления, но только начальная температура пусть будет 600° . Вычислим подобным же образом температуры и давления для десяти- и тридцатикратного сжатия. Для первого будем иметь:

$$T \approx 1350^\circ \quad \text{и} \quad p \approx 22,5,$$

а для второго

$$T \approx 1900 \quad \text{и} \quad p \approx 86,5.$$

В обоих последних случаях показатель k меньше, чем в предыдущих и, например, для десятикратного сжатия $k = 1,35$, а для тридцатикратного $k \approx 1,32$. Из всего этого видно, что нельзя с постоянным показателем k представить точно адиабату, если принимать зависимость c_p и c_v от температур. Поэтому уравнение адиабаты в форме $pv^k = \text{const.}$ дает сравнительно хорошие результаты только в области невысоких давлений и невысоких температур. Нужно далее заметить, что зависимость теплоемкостей от температур гораздо сложнее, чем та, которую мы здесь принимали, но для практических целей можно ограничиться принятой здесь зависимостью.

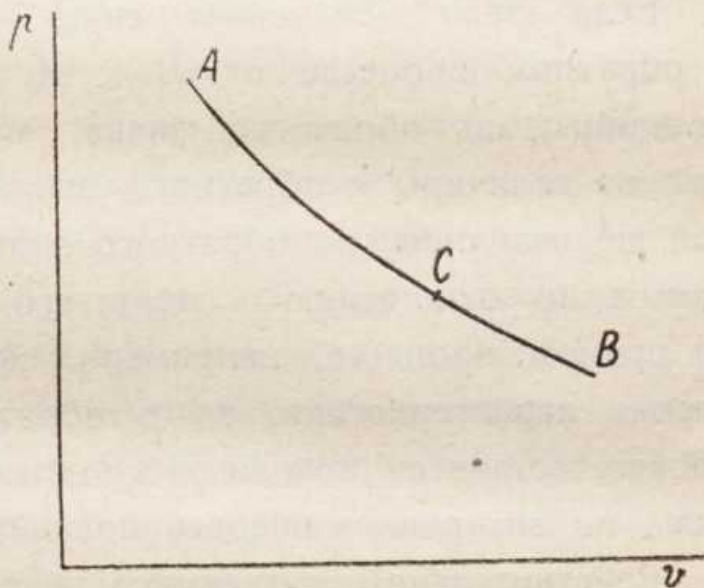
Построение кривой в координатах p и v можно вести так: по данной начальной точке, через которую хотим провести адиабату,

Диаграмма изображена пунктиром и дает изменения давлений сообразно ходу поршня, т.-е. сообразно объему газа под поршнем. Хотя в действительности газ в двигателе и сложного характера, но мы впоследствии увидим, что его главные физические характеристики не особенно уклоняются от характеристик воздуха, а потому мы вполне можем пользоваться адиабатами и изотермами воздуха и изобразить диаграмму в системе этих адиабат и изотерм. Самый процесс изображения данной диаграммы на плоскости p и v — прост. В диаграмме длина ее пропорциональна всему ходу поршня, но в цилиндре двигателя имеется объем, куда поршень не заходит, так называемый мертвый объем. Обыкновенно дается степень сжатия, т.-е. отношение мертвого объема ко всему максимальному объему под поршнем. Отсюда мы определяем мертвый объем и таким образом получаем на диаграмме начало счета объемов, т.-е. ось ординат. По линии атмосферного давления, имеющейся на диаграмме, и по масштабу давлений определяем начало счета давлений, т.-е. ось абсцисс. В точке с наименьшим давлением и наибольшим объемом, в начале сжатия, задаемся температурой воздуха внутри двигателя. Для этого имеются наблюдения. В нашем примере мы имеем температуру 350° абсолютных. Так как давление в этой точке на диаграмме равно атмосферному, то мы на своей системе координат p, v находим на линии атмосферного давления точку с температурой 350° . Этой точкой определяется наибольший объем под поршнем в масштабе наших координат. А далее, по отношению объемов на диаграмме для других точек к наибольшему объему, определяем объемы для этих точек в масштабе нашей системы. По соответствующим же давлениям на индикаторной диаграмме определяем и самые точки в нашей системе и таким путем переносим всю индикаторную диаграмму. По этому изображению рядом с адиабатами и изотермами мы можем до известной степени судить о внутренней стороне процесса в двигателе и можем, пользуясь первым термодинамическим уравнением, выяснить участие в том или ином смысле и тепла.

Впоследствии, однако, мы познакомимся с методом, гораздо более удобным для подобных исследований. Здесь же мы только в общих чертах выясняем, что на некоторых участках всего рабочего процесса газ получал тепло, на других он несомненно отдавал его во внешнюю среду. Например, на участке VII — X газ расширяется, т.-е. совершает внешнюю положительную работу, и в то же время его температура увеличивается, т.-е. внутренняя его энергия возрастает.

Таким образом оба слагаемых, из коих составляется участвующее в процессе тепло, являются положительными, а следовательно и сумма будет положительной, т.-е. газ получил известное количество тепла—здесь вследствие процесса сгорания. Хотя это тепло образовалось внутри самого газа, но мы увидим впоследствии, что его с известным приближением можно приравнять теплу, как бы полученному газом извне. Но на участке XII—I происходит падение давления и ясное падение температуры. Здесь в действительности смесь продуктов сгорания выбрасывается наружу. С термодинамической же точки зрения мы имеем неиспользованную внутреннюю энергию. В самом деле, газ (воздух) поступает в двигатель в состоянии, определяемом точкой I, которой соответствует температура 350° . Выбрасывается же он с температурой точки XII, т.-е. приблизительно 850° . Правда, это будет уже другой газ, так как продукты сгорания химически значительно разнятся с воздухом. Но нам, как мы видели, важны лишь физические характеристики, а они-то в этих случаях почти те же, что и до сгорания. И тогда мы имеем право сказать, что неиспользована была в двигателе внутренняя энергия в количестве $c_{v_m}(850 - 350) = c_{v_m} 500$ на единицу веса работающего газа, т.-е. выброшено наружу $500 c_{v_m}$ калорий. Так же на других участках процесса. Например, на участке сжатия можно было бы указать потери тепла во внешнюю среду, но, как уже сказано, для таких выяснений существует особый метод. Что же касается построения адиабат совершенных газов, то обыкновенно стараются выразить их уравнением типа $pv^k = \text{const}$. Мы видели, что, если строго следовать принципу зависимости теплоемкостей от температур, нельзя в точности подобрать показатель k . В виду, однако, того, что в практических задачах термодинамики мы ограничиваемся сравнительно невысокими давлениями и область температур не переходит 2000° абсолютных, мы можем с некоторым приближением представить адиабату уравнением $pv^k = \text{const}$. В нашем случае, т.-е. для воздуха, можно взять $k = 1,38 - 1,4$. При этом нужно принять во внимание, что зависимость теплоемкостей от температур дается различно теми или другими исследованиями. Далее, нужно помнить, что уравнение указанного типа лучше выражает адиабату в области невысоких температур, примерно до 1200° абсолютных, и хуже — в области, выше этой температуры лежащей. В этой последней давления получаются выше для тех же объемов, чем в адиабатах, построенных с переменными (по линейному закону) теплоемкостями,

Процесс адиабатический может быть совершаем телом и в прямом, т.-е. в сторону расширения, и в обратном направлении, т.-е. в сторону сжатия. При этом, если после адиабатического расширения, тело вновь сжимается тоже адиабатически, оно обратно проходит теми же стадиями и возвращается в начальное состояние. На прямом процессе была совершена внешняя работа — и на это пошло падение внутренней энергии, на обратном процессе извне затрачена была та же работа на поднятие внутренней энергии до начального значения. Следовательно, когда тело придет в начальное состояние, и внешняя среда придет тоже в начальное состояние, так как то, что она получила в прямом процессе, она вернула в обратном. Мы видим здесь, в адиабатическом процессе, такое же свойство, как и в изотермическом. Там тоже после совершения телом процесса в прямом и обратном направлениях и тело и внешняя среда возвращались в начальное состояние. Разница с адиабатическим процессом имеется лишь в том, что при изотермическом процессе участвовал внешний источник тепла,



Черт. 8.

адиабатическом же процессе внешняя среда участвует только работой. Это свойство, общее изотермическому и адиабатическому процессу, называется свойством полной обратимости процесса. Но мы теперь подошли к вопросу о том, что называется вообще обратимостью процесса. Предположим, что тело совершает процесс AB (черт. 8). Сама уже возможность изобразить процесс указывает на его медленность, так как только тогда можно говорить, что тело имеет определенное давление во всей своей массе в какой-либо момент, и далее по p и v найти соответствующую температуру. Пусть, доведя процесс до точки B , мы желаем тело вернуть в начальное состояние теми же стадиями AB , но только в обратном порядке. Если это возможно, то процесс будет носить название обратимого процесса. Но это возможно не всегда. Пусть, например, проходя процесс AB в прямом направлении, тело в точке C и далее меняет свои физические характеристики вследствие постепенного

изменения своего химического строения, как это имеет место при сгорании.

Придя в состояние B , тело будет иметь уже другие физические характеристики, и если мы теперь заставим тело совершить обратный процесс BA , то тело будет иметь те же давления и удельные объемы, что и в прямом процессе, только в обратном порядке, но температуры его будут уже другие, так как характеристическое уравнение будет другого вида. Для всякого медленного процесса мы можем написать уравнение эквивалентности:

$$Q = U_B - U_A + A \int_A^B p dv.$$

Если тело не меняет своих физических характеристик, то в обратном процессе от B к A внешняя работа будет той же величины, но обратного знака, внутренняя энергия будет также той же величины и обратного знака, следовательно, и тепло будет той же величины, но обратного знака. Такой процесс будет обратимым по отношению к телу, его совершающему. Но если тело на прямом процессе, например между C и B , меняет свои физические характеристики, то в обратном процессе внешняя работа, правда, останется той же абсолютной величины и только изменит знак, но внутренняя энергия получит другое значение.

Действительно, внутреннюю энергию всякого тела мы определяем уравнением:

$$dU = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp - A p dv,$$

и так как c_p , c_v и характеристическое уравнение стали другие, чем в прямом процессе, то и изменение внутренней энергии будет уже другой величины, а следовательно и тепло будет не только по знаку, но и по величине вообще иное, чем в прямом процессе. Процесс будет необратимым. Отсюда видно, что существенными условиями обратимости процесса являются медленность — в известном нам смысле — и неизменяемость физических характеристик. Медленность процесса, конечно, может зависеть от нас. Например, во всех наших поршневых двигателях процессы можно считать медленными, так как давление во всей массе под поршнем в каждый данный момент приблизительно одинаково. Но неизменяемость физических характеристик от нас не зависит. Пусть имеется смесь воздуха и паров бензина и пусть эта смесь при совершении процесса AB

достигает в точке C температуры 550° Цельсия. Тогда немедленно начнется горение, т.-е., по существу, изменение химического строения тела, а следовательно возможность изменения физических характеристик. На внешний вид процесса горения в системе координат p, v мы можем влиять, например, в двигателе Дизеля, более ранняя или более поздняя подача распыленной нефти в нагретый сжатием воздух изменяют вид процесса горения; так же влияет та или иная скорость поршня. Но внутренняя сторона процесса остается для нас недоступной, и физические характеристики продуктов горения определяются, как мы увидим впоследствии, из соотношения по весу воздуха и горючего материала. Если эти характеристики изменяются процессом горения мало, то мы с термодинамической точки зрения можем считать и процесс горения приближенно обратимым, а самое тепло горения как бы извне данным, как это более подробно будет рассмотрено впоследствии. Теперь же мы заметим, что нарушение медленности — в известном смысле — процесса влечет также за собой его необратимость. Пусть, например, в цилиндре под поршнем газ совершал какой-нибудь медленный процесс; тогда, как известно, мы считаем давление во всех точках газа в данный момент одинаковым и равным внешнему давлению (внешней кинетической энергией газа, как сравнительно ничтожной, пренебрегаем). Предположим, что внезапно, т.-е. быстро даже сравнительно со скоростью распространения упругих колебаний в газе, внешнее давление уменьшилось. Немедленно возрастет внешняя кинетическая энергия газа, давление не будет одинаковым во всех точках газа в какой-либо момент. Газ, быстро расширяясь, перейдет, как и всякая упругая система, положение, соответствующее равновесию внутреннего и внешнего давлений, и совершит ряд колебаний около нового положения равновесия, пока внешнее и внутреннее трение не погасит колебаний. Если теперь вновь и так же внезапно будет увеличено давление, газ должен будет быстро сжаться, но, перейдя соответствующее положение равновесия, совершит уже около него ряд колебаний. Процесс обратный будет, следовательно, вовсе не похож на процесс прямой и, следовательно, прямой процесс является необратимым. Поэтому всякое внезапное нарушение равновесия между внутренним и внешним давлением ведет за собой необратимость процесса. Строго говоря, мы должны были бы все процессы в наших калорических машинах считать необратимыми, так как там всегда имеют место подобные нарушения равновесия, но они вообще невелики, а нам необходимо

выяснить руководящие принципы и схемы в построении калорических машин. Ведь и индикаторная диаграмма лишь суммарно передает то, что происходит относительно давлений в двигателе. Несомненно, давления в различных точках массы, заключенной под поршнем, различны. Но мы этим различием пренебрегаем, пользуясь индикаторной диаграммой и по ней вычисляя работу двигателя. Опыт ежедневно подтверждает нам достаточность такого приближения. Так же и относительно термодинамических изысканий в области тепловых машин мы ограничиваемся приближением, дающим нам ценные указания и схемы. Необратимые процессы вообще не изобразимы в системе координат p, v , так как давление неодинаково во всей массе тела; пришлось бы разбивать массу на элементарные объемы, где можно было бы считать давление одинаковым во всем объеме. Это повело бы к необычайной сложности, да кроме того лишь в редких случаях мы могли бы измерить давления в различных точках тела. Процесс, в котором необратимость является следствием изменения физических характеристик, может быть и медленным, как, например, процесс горения. Такой процесс изобразится в системе p, v . Но там неизвестность физического строения тела в различные моменты горения не дает нам возможности знать соответствующие физические характеристики, а следовательно произвести подробное термодинамическое исследование. Поэтому-то и важен вопрос о том, насколько весь процесс горения изменяет в различных случаях физические характеристики тела.

Среди обратимых процессов два: изотермический и адиабатический, занимают особое положение.

Всякий процесс мы мыслим совершающимся под воздействием внешней среды в тепловом и механическом отношениях. Телу, совершающему процесс, извне могло быть сообщено тепло, или же внешняя среда брала от него тепло; так же и относительно внешней работы: средой могла быть затрачена работа на тело, или, наоборот, получена от тела. В обратимом процессе всегда существует обратимость по отношению к внешней работе, т.-е. по отношению к механическому влиянию среды. И тепло, полученное, например, из внешней среды в прямом процессе, в обратном отдается. Но разница будет по отношению к источникам тепла.

Получается тепло от источника с температурой высшей, нежели температура тела, и если в процессе участвует лишь один, дающий тепло источник, то его температура должна быть выше или, по мень-

шей мере, равна (с точностью до бесконечно-малых) наивысшей температуре тела во время процесса. Отдаваться же будет тепло во внешнюю среду холодильнику (назовем его также источником тепла), имеющему температуру по большей мере — опять с тою же точностью — равную наинизшей температуре тела во время процесса. Следовательно, по отношению к источникам тепла, процесс будет необратим.

Итак, всякий обратимый процесс будет обратим по отношению к телу и по отношению к механическому влиянию среды, но не будет вообще обратимым по отношению к внешним источникам тепла. Исключение составляют два процесса: адиабатический и изотермический. В первом тепловое влияние среды исключается, и, следовательно, перемены в тепловых источниках никакой не происходят. Во втором один и тот же источник может служить и холодильником и нагревателем, как это имеет место в опыте Мариотта. В действительности, разумеется, дело происходит таким образом: газ, расширяясь, охлаждается, но затем его температура выравнивается с температурой окружающей среды. Изотермический процесс мы можем представить себе разбитым на произвольно малые участки и каждый участок заменить двумя бесконечно-близкими, в коих на одном температура тела падает на бесконечно малую величину, а на другом выравнивается, благодаря теплообмену. Такой волнообразный процесс мы можем с точностью до произвольно малых подставить вместо точного изотермического и таким образом объяснить себе питание теплом тела от среды, имеющей одинаковую с телом температуру. Обратное будет на изотермическом сжатии: мы можем опять каждый произвольно малый участок изотермы заменить двумя: на одном температура тела поднимается на бесконечно-малую величину вследствие сжатия, а на другом — выравнивается с температурой среды благодаря теплообмену. Таким образом мы можем считать изотермический процесс обратимым и по отношению к телу и полностью по отношению к внешней среде. Два процесса, следовательно, могут носить название вполне обратимых: изотермический и адиабатический. Остальные будут обратимы лишь по отношению к телу и механическому влиянию среды. Как увидим, это различие весьма существенно при анализе схемы наилучшего калорического двигателя. Но здесь мы подошли ко второму принципу термодинамики.

ГЛАВА IV.

ВТОРОЙ ПРИНЦИП ТЕРМОДИНАМИКИ.

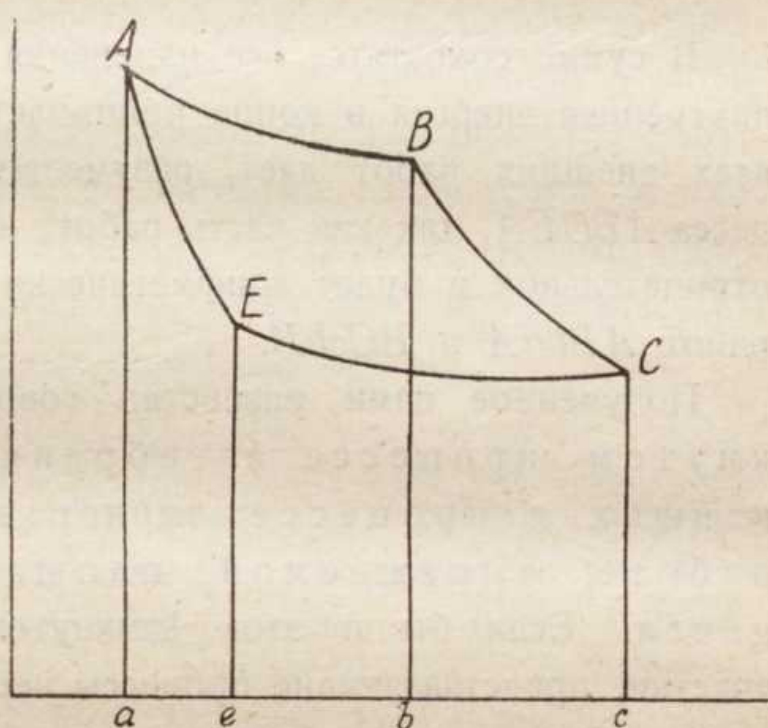
Представим себе, что тело, подвергаясь тепловым и механическим воздействиям внешней среды, совершило ряд процессов и вернулось опять в начальное состояние. Такой замкнутый ряд или замкнутая цепь процессов носит обыкновенно название цикла.

Во всякой калорической машине тело, посредством которого мы тепло переводим в работу, должно — по крайней мере в схеме — совершать такой цикл. Действительно, работа правильно действующей калорической машины при установившемся движении ее должна происходить правильно периодически, и классическим примером может служить в этом отношении паровая машина. Здесь сначала вода обращается в пар в паровом котле; пар идет в цилиндр, расширяясь, гонит поршень, затем в конце хода поршня холодильник сообщается с пространством под поршнем, и при обратном ходе поршня пар, постулая в холодильник, вновь обращается в воду — и таким образом цепь процессов, совершенных паром, замыкается. Вся система котла, цилиндра и холодильника представляет с термодинамической точки зрения одну калорическую машину, в которой при посредстве воды переводится известное количество тепла во внешнюю работу замкнутым рядом процессов с водой. Но в двигателях внутреннего сгорания происходит уже нечто иное. Здесь поршень при своем ходе всасывает взрывчатую смесь, при обратном ходе сжимает ее, затем происходит взрыв или сгорание смеси, и смесь, расширяясь, гонит поршень. При конце его хода происходит сообщение пространства под поршнем с внешней средой, и при новом обратном ходе поршня продукты сгорания выталкиваются. Строго говоря, здесь мы замкнутости не имеем, также нет и сообщения тепла извне, кроме того и само тело, совершающее процессы, может менять свое физическое строение. Но предположим, что физические характеристики смеси до и после сгорания

одинаковы. Тогда, несмотря на сгорание, мы можем считать смесь за все время процессов одним и тем же телом. В этом случае и тепло, данное при взрыве, как увидим впоследствии, можно считать как бы извне данным. Следовательно, мы можем опять говорить о замыкающемся ряде процессов, хотя и условно.

Процессы всасывания и выталкивания друг друга покрывают, — хотя в действительности это часто не вполне осуществляется, — и мы можем, например, говорить о цикле Дизеля на черт. 7, взяв за начало и конец его точку I. В точке XII, собственно, начнется процесс выталкивания, так как здесь уже происходит сообщение пространства под поршнем с внешней средой. Если бы

мы имели на самом деле строго замкнутый цикл, то процесс XII—I был бы процессом падения давления при постоянном объеме. С этим процессом связано было бы охлаждение тела, т.-е. отнятие тепла во внешнюю среду, и количество отнятого тепла на единицу веса выразилось бы величиной $c_{v_m}(T_{\text{XII}} - T_I)$. Если мы теперь примем во внимание действительный процесс Дизеля, то можем сказать, что под поршень поступил газ



Черт. 9.

с температурой T_I , а выкинут был после работы с температурой T_{XII} , и газ один и тот же, так как мы считаем его физически не изменившимся или мало изменившимся при сгорании, как подробнее увидим впоследствии. Тогда мы можем сказать, что не была использована, т.-е. выброшена наружу, внутренняя энергия газа в количестве на единицу веса равном $c_{v_m}(T_{\text{XII}} - T_I)$, т.-е. то же самое, как если бы мы охлаждали в замкнутом цикле этот газ при постоянном объеме. Из этих рассмотрений следует, что схему замкнутого ряда процессов мы с известным приближением можем считать за схему работы в наших калорических двигателях. Предположим поэтому, что замкнутый ряд процессов AB, BC, CE, EA (черт. 9) схематически изображает рабочий процесс какой-нибудь калорической машины.

К каждому участку этого сложного процесса мы можем применить основное уравнение эквивалентности и потому написать:

$$Q_{AB} = U_B - U_A + A \int_A^B p dv$$

$$Q_{BC} = U_C - U_B + A \int_C^B p dv$$

и т. д.

Сложив все эти уравнения, получим:

$$\Sigma Q = A \text{ площадей } ABCEA.$$

В сумме сократятся все изменения внутренней энергии, так как внутренняя энергия в конце принимает начальное значение, а сумма всех внешних работ дает, разумеется, площадь замкнутого процесса $ABCEA$, так как часть работ, например на CE и EA , будет отрицательной и будет арифметически вычитаться из положительных работ $ABbaA$ и $BCcbB$.

Полученное нами равенство говорит, что во всяком замкнутом процессе алгебраическая сумма участвовавших в процессе теплот эквивалентна внешней работе, выражаемой площадью замкнутого процесса. Если бы в этом замкнутом процессе были некоторые участки, представляющие процессы необратимые, то можно воспользоваться уравнением общего вида

$$A(W_2 - W_1) + U_2 - U_1 + A \Sigma \int P_e dp_e = Q,$$

где $W_2 - W_1$ приращение или вообще изменение внешней кинетической энергии; $U_2 - U_1$, попрежнему, изменение внутренней энергии и $\Sigma \int P_e dp_e$ — работа преодоления внешних сопротивлений. Написав опять ряд таких уравнений и сложив их, получим точно так же, что алгебраическая сумма теплот будет эквивалентна внешней работе, так как тело приходит в начальное состояние, и, следовательно, в конце замкнутого процесса не будет изменения ни внешней кинетической, ни внутренней энергии. Таким образом для всякого замкнутого процесса, состоящего из целой цепи процессов, имеем равенство:

$$\Sigma Q = AL,$$

где AL вся внешняя работа за весь замкнутый процесс. Если все процессы, входящие в состав замкнутого, обратимые или условно-обратимые и могут быть изображены в системе p, v , то, как мы видели, внешняя работа представится площадью замкнутого процесса или, как его называют, цикла. Эта работа может быть и положительной, т.-е. тело, совершающее процесс, дает во внешнюю среду работу, и отрицательной, т.-е. из внешней среды берется работа для совершения замкнутого процесса. И понятно, что, если ряд процессов с большим давлением проходится телом при расширении, а с меньшим давлением — при сжатии, работа будет положительной, как, например, на черт. 9 в процессе замкнутом $ABCEA$. Если будет иметь место обратное, то работа отрицательна, как, например, в том же процессе, но пройденном в направлении $AECBA$, если, разумеется, возможно совершить этот обратный процесс. Что же касается до алгебраической суммы теплот, участвующих в замкнутом процессе, то часть этих теплот будет положительной, часть отрицательной. Называя арифметическую сумму первых через Q_1 , а вторых через Q_2 , имеем:

$$\Sigma Q = Q_1 - Q_2 = AL.$$

Следовательно, тело, совершающее замкнутый процесс, получило из внешней среды тепло в количестве Q_1 , а обратило во внешнюю работу только $Q_1 - Q_2$ и отсюда коэффициент полезного действия выразится:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Каков может быть этот коэффициент в лучшем случае?

Вот вопрос, являющийся основным в построении калорических машин. Но так как здесь говорится о получении и отдаче тепла работающим телом, то прежде нужно установить, откуда тело может получать тепло и куда может отдавать. Этот вопрос до сих пор нами подробно не разбирался. Предполагалось в общих чертах, что тело получает тепло из внешней среды и, разумеется, от какого-нибудь очага с температурой высшей или в крайнем случае равной — с точностью до произвольно малых — температуре тела. Точно так же и отдает внешней среде, имеющей температуру низшую или в крайнем случае равную — с тою же точностью — температуре тела. А может ли тело получать тепло от очага или источника, имеющего температуру меньшую, чем тело? Можно ли

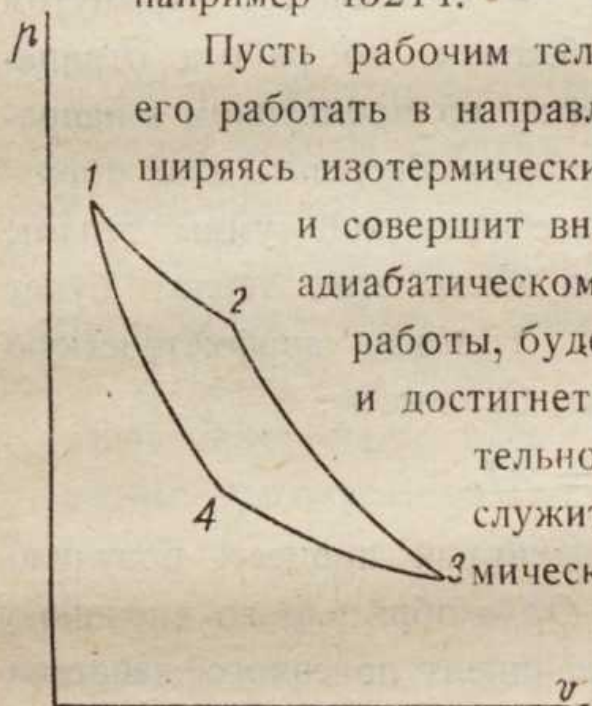
холодным телом нагреть теплое? Такие вопросы кажутся на первый взгляд странными. Но представим себе два источника тепла, один с температурой более высокой, другой с температурой более низкой, например, газовую печь и внешнюю среду обыкновенной температуры. Представим себе, далее, замкнутый процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат — 12, 43 и 14, 23 (черт. 10), и подберем изотермы так, чтобы верхняя 12 имела температуру газовой печи, а нижняя — внешней среды. Процессы, входящие в этот цикл 12341, все вполне обратимы. Следовательно, и цикл может быть совершен и в прямом направлении 12341 и в обратном, например 43214.

Пусть рабочим телом будет совершенный газ, и заставим его работать в направлении 43214. В процессе 43 газ, расширяясь изотермически, получит из внешней среды тепло q_2 и совершит внешнюю работу, далее в процессе 32, адиабатическом, газ, при помощи извне приложенной работы, будет сжиматься, температура его повысится и достигнет температуры газовой печи. Следовательно, на процессе 21 газовая печь может служить холодильником, и при этом изотермическом сжатии 21 газ отдаст ей тепло в количестве q_1 . В дальнейшем адиабатическом расширении 14 газ, совершив внешнюю работу, возвращается в начальное состояние. В результате

этого процесса, где внешняя среда являлась нагревателем, а газовая печь холодильником, эта последняя получила тепло в количестве q_1 . При этом была затрачена внешняя работа, выражающаяся площадью 12341, и взято из внешней среды количество тепла q_2 , и для всего замкнутого процесса уравнение эквивалентности дает:

$$q_2 - q_1 = A \text{ площадей } 43214 \text{ или } q_1 = q_2 + A \text{ площадей } 12341.$$

Произошло, следовательно, нагревание теплого источника холодным, но только нужно было затратить внешнюю работу. Таким образом, нельзя просто сказать, что холодный источник не может служить нагревателем теплого: с затратой внешней работы это, как видим, возможно, и при рассмотрении вопроса, откуда можно брать тепло и куда можно его отдавать, указанное обстоятельство должно быть принято во внимание. Поэтому можно формулировать ответ на

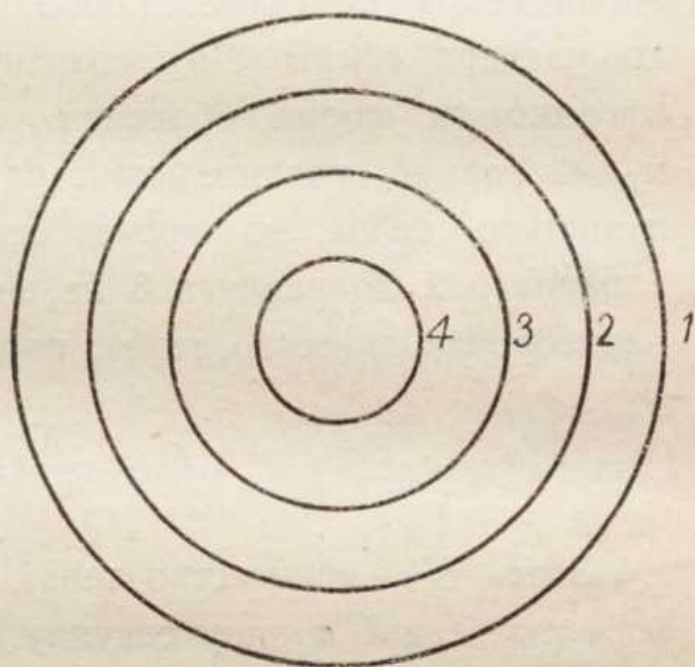


Черт. 10.

поставленный вопрос так: если мы представим себе систему двух тел — одного теплого и другого холодного, — то тепло не может само по себе переходить с тела холодного на тело теплое: для такого перехода нужна затрата работы, внешней по отношению к системе двух тел, или вообще изменение энергии внешней по отношению к этим телам. Это есть так называемый постулат Клаузиуса. Формулируют его и так: тепло не может переходить с холодного тела на теплое без затраты внешней работы или без одновременного перехода тепла с теплого тела на холодное. Но эта формула заключается в предыдущей, так как переход тепла с тела теплого на холодное во внешней среде есть изменение энергии среды. Вообще постулат Клаузиуса говорит, что для системы двух тел, теплого и холодного, невозможен переход тепла с тела холодного на теплое без вмешательства внешнего фактора, внешней энергии.

Поэтому, если представим себе систему изолированную и состоящую из нескольких тел, имеющих разные температуры, то система будет иметь тепловой поток в сторону уравнивания температур — и новое неравенство температур возможно только получить при помощи внешнего по отношению к системе фактора.

Постулат Клаузиуса, обладающий почти очевидностью геометрической аксиомы, возбуждал, однако, частые возражения. Старались придумать схемы, в которых он будто бы не имел места. Такие схемы были основаны на простом недоразумении и легко опровергались, и, наконец, итальянский ученый Адольф Бартоли, исходя из постулата Клаузиуса, теоретически вывел, что лучи тепла или света должны оказывать давление на материальные тела. Так как рассуждения Бартоли касаются самой сущности постулата, то мы их здесь в общих чертах приведем. Вопрос тогда вообще состоял в том, применим ли постулат Клаузиуса к области лучистого тепла. Бартоли представил такую схему (черт. 11):



Черт. 11.

вообразим четыре концентрические сферические поверхности 1, 2, 3, 4. Внутренняя — 4-я поверхность ограничивает тело абсолютно черное, поверхности 3 и 2 представляют собою оболочки, абсолютно отражающие и снаружи и внутри тепловые лучи и, наконец, поверхность 1 имеет абсолютно черную внутреннюю поверхность. Тело 4-е находится, предположим, в тепловом равновесии. В известный момент уничтожается каким-либо способом оболочка 2, тогда поверхность 1 будет излучать тепло во все пространство между поверхностями 1 и 3, и некоторое количество тепловых лучей придется на пространство между прежней сферой 2 и сферой 3. После того как наступит тепловое равновесие во всем пространстве 1 — 3, так же внезапно восстанавливается сферическая оболочка 2 и уничтожается оболочка 3, и затем оболочка 2 сжимается до размера сферы 3-й; сохраняется при этом процессе сжатия сферическая форма оболочки. Предположим, что сфера 4 имеет малый радиус сравнительно с радиусом сферы 3. Тогда, по теории лучистого тепла, во время сказанного процесса сжатия сферы с радиуса 2 до радиуса 3 на внутреннюю малую сферу 4 перейдет некоторое количество тепла, определяемого формулой

$$Q = \frac{2K}{v} (R_2 - R_3) s.$$

Здесь K — количество тепла, излучаемого единицей поверхности черного тела 4 в одну секунду, s — поверхность тела 4 и v — скорость распространения тепловых лучей. После того, как сказанное количество тепла перейдет на сферу 4, мы, очевидно, можем начать снова тот же самый процесс, т.-е., принимая во внимание, что во время процесса сжатия сферы 2 в сферу 3 тело 1 будет излучать во все пространство между сферами 1 и 3, и некоторое количество тепловых лучей перейдет вновь в пространство между сферами 2 и 3, мы внезапно восстанавливаем оболочку 2, уничтожаем оболочку 3 и ведем опять процесс сжатия сферы 2 до размеров сферы 3. При этом опять на тело 4 перейдет тепло, как было указано. Но во всем этом процессе, сколько угодно раз повторяемом, мы ни слова не говорим о температурах тел 1 и 4. Мы можем себе представить, что температура тела 1 поддерживается постоянной, например, равной 0° Цельсия, а температура тела 4 тоже постоянна и равна 100° Цельсия. Таким путем мы будем переносить тепло с холодного тела на теплое. Но, согласно постулату Клау-

з и у с а, это невозможно, если только не затрачена внешняя работа. Где же она здесь? Бартоли отвечает: она затрачивается при сжатии сферы 2 до размера сферы 3. Но вовсе не потому, что этому сжатию препятствует, например, упругость сферы. Это препятствие никакого отношения к теплу не имеет, и теоретически можно вообразить, что сфера с этой стороны никакого препятствия своему сжатию не представляет. Должно существовать тепловое препятствие. Тепловые лучи, падающие с поверхности 4 на поверхность 2, сопротивляются сжатию поверхности 2, оказывая давление на эту поверхность. Таким образом должно существовать давление лучей тепла (и света) на материальные тела. Бартоли вычисляет это давление таким образом: пусть количество тепла, падающее на единицу поверхности тела 2 во время процесса сжатия в единицу времени, будет Q ; пусть сжатие произошло на величину dR радиуса сферы; тогда количество тепла, вследствие этого сжатия переходящее на тело 4, будет:

$$\frac{2Q}{v} dR,$$

где v — скорость распространения тепловых лучей. Если теперь положить давление лучей тепла на ту же единицу поверхности равным p , то работа противодействия лучей сжатию выразится:

$$pdR.$$

Положив эту работу эквивалентной количеству тепла, Бартоли получает уравнение:

$$pdR = \frac{2Q}{v} dR \cdot E,$$

где E — механический эквивалент тепла. Отсюда он определяет величину p . Приняв во внимание данные Пулье относительно количества тепла, падающего на вполне отражающую поверхность величиной в 1 кв. м и поставленную перпендикулярно лучам солнца, он получает:

$$p = 0,84 \text{ миллиграмма на } 1 \text{ кв. м.}$$

Бартоли самому не удалось опытным путем доказать существование лучистого давления. Честь обнаружить впервые это давление принадлежит профессору Московского Университета П. Н. Лебедеву (1901 г.). Лебедев нашел несколько иное число, нежели вычислил Бартоли, именно $p = 0,25$ миллиграмма на квадратный метр, но порядок этой величины, полученной опытом, тот же

самый, что и у Бартоли. Таким образом предсказанное Бартоли давление лучистой энергии было подтверждено опытом, и трудно привести из истории физики более блестящий пример подтверждения опытом указаний, выведенных из чисто теоретических размышлений. Но вместе с тем и постулат Клаузиуса, на основании которого и велось все рассуждение Бартоли, получил опытное подтверждение именно в той области, относительно которой были сильные разногласия по поводу возможности применения здесь постулата, а как раз применение-то его и повело к одному из величайших открытий физики за все время существования этой науки. Возможно, разумеется, что найдены будут области, где постулат Клаузиуса, а может-быть и самый принцип сохранения энергии не оправдываются. В животном мире, например, трудно обнаружить справедливость и того и другого положения. Но все такие области лежат вдали от области машиностроения, и здесь мы пока спокойно можем положить постулат Клаузиуса в основание наших изысканий относительно калорических машин. Постулат Клаузиуса указывает, что в наших калорических машинах теплом мы можем пользоваться только при существовании разности температур, и тепло без разности температур совершенно для нас бесценно. В простейшей схеме мы должны поэтому иметь очаг с высокой температурой, откуда рабочее тело будет брать тепло, и среду с низкой температурой, куда оно будет отдавать часть взятого тепла. Сейчас же из этих указаний и выясняется схема рационального калорического двигателя. Если идет речь о наиболее полном использовании разности температур, то ясно, что процесс получения рабочим телом тепла от очага должен быть изотермический с температурой изотермы равной температуре очага. Последний мы представляем себе имеющим определенную постоянную температуру, так как наилучшие условия сгорания топлива в очаге имеют место при определенной температуре. Далее, точно также следует из принципа использования разности температур, что отдача телом, работающим в машине, тепла во внешнюю среду должна происходить изотермическим процессом с температурой, равной температуре внешней среды или холодильника. Предполагаемый замкнутый процесс должен, следовательно, содержать в себе две изотермы. Но от одной изотермы к другой переход также должен быть рациональным. Когда рабочее тело имеет высокую температуру, оно соответственно имеет

и высокую внутреннюю энергию. Нужно использовать ее при переходе тела к более низкой температуре, а это использование дает нам процесс адиабатического расширения. Таким путем выясняются уже три процесса, входящие в цикл рациональной калорической машины. Первый процесс — изотермического расширения с получением тепла от очага, второй процесс — адиабатического расширения с падением температуры тела и использованием его внутренней энергии, третий процесс — изотермического сжатия с отдачей тепла во внешнюю среду. Наконец, мы возвращаем тело в начальное состояние, вновь повысив его внутреннюю энергию адиабатическим сжатием. Этот цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, носит название цикла Карно. Состоя из вполне обратимых процессов, он сам является вполне обратимым, и если мы заставим тело совершить его сначала в прямом порядке, а затем в обратном, то все: и тело, и очаг, и холодильник, вернется в начальное состояние. При помощи постулата Клаузиуса мы можем выяснить два основных положения относительно цикла Карно.

Первое: при двух источниках, т.-е. очаге и холодильнике с данными температурами, не может существовать схемы калорической машины более выгодной, чем схема Карно.

Второе: коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от природы работающего тела.

Допустим, что первое положение несправедливо, и пусть имеется схема калорической машины, работающей между теми же источниками, более выгодная, чем схема Карно. Эта более выгодная машина пусть имеет определенную мощность. Подбираем и цикл Карно той же мощности, что мы можем легко получить, раздвигая адиабаты в цикле Карно (черт. 12). И в этой и другой машине очаг и холодильник по условию одинаковы. Назовем схему более выгодной машины схемой А. Пусть в этой машине от очага берется тепло q_1 , холодильнику отдается тепло q_2 , работа машины за полный период измеряется числом $q_1 - q_2$ калорий, и коэффициент ее полезного действия выразится числом

$$\eta_A = \frac{q_1 - q_2}{q_1}.$$

Для машины Карно имеем аналогичные количества $Q_1, Q_2, Q_1 - Q_2$ и

$$\eta_K = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

По условию имеем:

$$q_1 - q_2 = Q_1 - Q_2$$

$$\eta_A > \eta_K.$$

Из равенства и неравенства выводим:

$$Q_1 > q_1.$$

Отсюда также

$$Q_2 > q_2.$$

Эти неравенства сами собой понятны: машина Карно, как менее, по предположению, выгодная, больше берет тепла от очага и больше отдает холодильнику при той же мощности. Теперь, так как схема Карно обратима, вполне, заставим машину Карно действовать в обратном направлении, как мы раз уже это делали, когда говорили о возможности перехода тепла с холодного тела на теплое. Мы знаем, что для такой машины требуется работа извне, иначе она не пойдет. Но у нас эта работа имеется: машина A даст нам работу в требуемом размере. Теперь мы, следовательно, можем спарить обе машины: прямую A и обратную Карно. На общем валу этих машин не будет обнаруживаться никакой работы ни положительной, ни отрицательной. По существу эта спаренная машина представит собой простой инструмент, не требующий на себя работы, но и работы не дающий. Но посмотрим, что получится в результате для очага и холодильника. Подведем баланс тепла для каждого из них. Очаг потерял тепло q_1 в схеме A , но приобрел Q_1 в схеме Карно, следовательно он за полный период имеет прибыль тепла $Q_1 - q_1$. Холодильник потерял в схеме Карно Q_2 , но приобрел в схеме A тепло q_2 . В результате он потерял $Q_2 - q_2$. Но из равенства

$$q_1 - q_2 = Q_1 - Q_2$$

следует

$$Q_1 - q_1 = Q_2 - q_2.$$

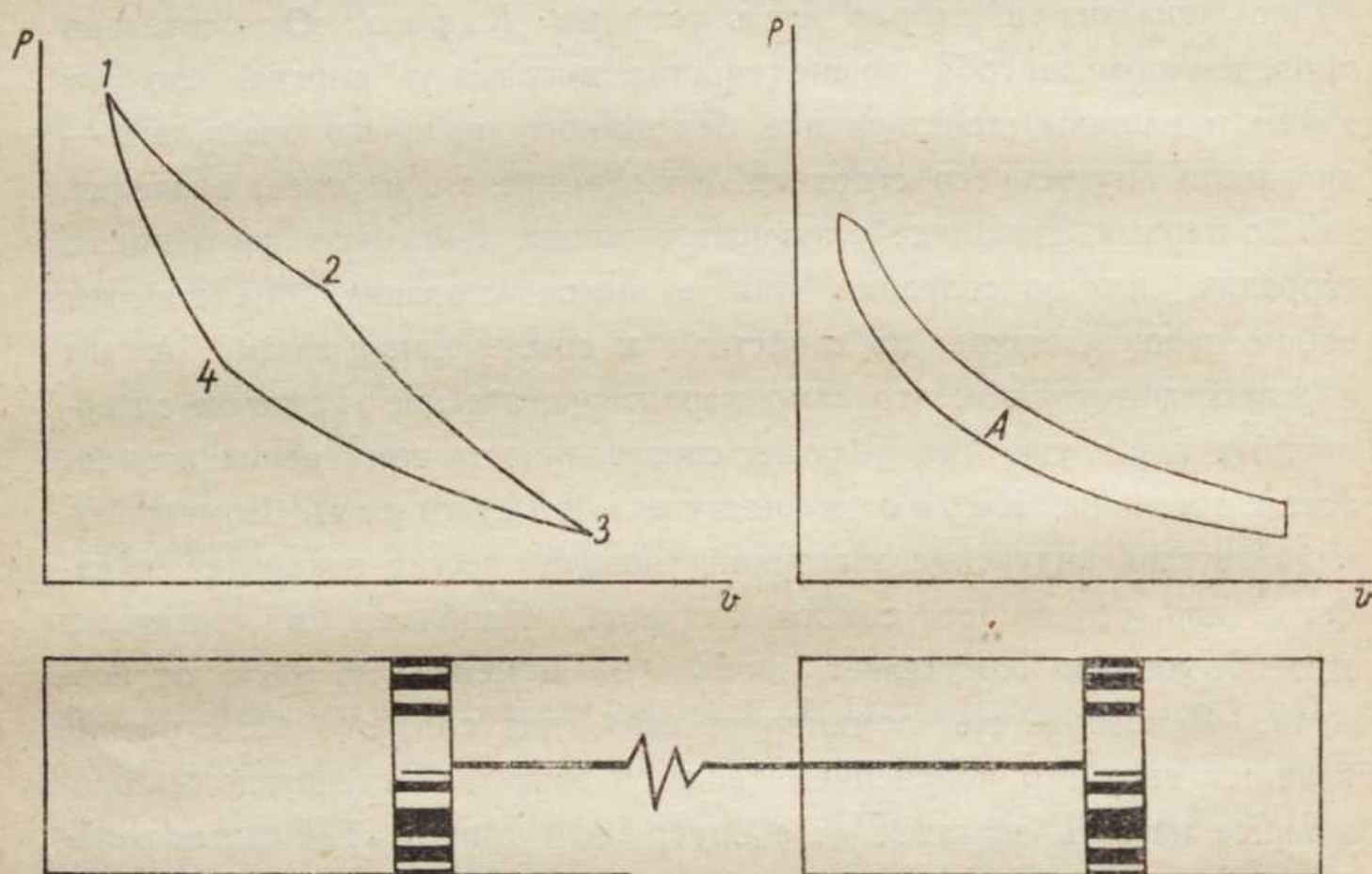
Следовательно, тепло, приобретенное очагом, взято было у холодильника. Никакого воздействия внешней среды при этом не было и, следовательно, в замкнутой системе, состоящей из очага, холодильника и помещенного между ними инструмента, произошел переход тепла с холодного тела на теплое. Это невозможно по постулату Клаузиуса, и, следовательно, первая часть теоремы Карно доказана. Совершенно таким же образом легко доказать

и вторую часть ее. Опять представим себе, что цикл Карно, совершенный одним телом, более экономичен, чем цикл Карно, совершенный другим телом при одних и тех же очаге и холодильнике. Тогда мы можем обратить менее выгодную схему, а работу для нее брать от более выгодной. Обе схемы опять предполагаются одинаковой мощности. В результате мы вновь получим замкнутую систему очага, холодильника и инструмента, в которой будет совершаться сам по себе переход тепла с холодного тела на теплое. Этого по постулату быть не может, и, следовательно, тем самым будет доказана и вторая часть теоремы Карно. Относительно приведенного способа доказательства возражают иногда, что мы имеем и машины, действующие без всякого внешнего очага, это — двигатели внутреннего сгорания. Возражение это не имеет значения.

Во-первых, смесь, действующая в наших двигателях внутреннего сгорания, как до сгорания, так и после сгорания, представляет собою тело, близкое по свойствам к совершенным газам. А мы впоследствии увидим, что само характеристическое уравнение совершенных газов уже предполагает справедливость применения к таким телам принципа Карно и постулата Клаузиуса. Во-вторых, в двигателях внутреннего сгорания воздух всегда находится в избытке для успешности самого сгорания. Например, в двигателях Дизеля топливо составляет лишь $1/20$ и менее по массе от воздуха. В воздухе же доминирует азот, для которого все сгорание является внешним получением тепла, и двигатели следовало бы правильнее назвать двигателями с внутренней топкой. Тем самым непосредственно становится ясным, что схема двигателя, очага и холодильника с большим приближением может быть перенесена и на двигатели внутреннего сгорания. В-третьих, не представляет трудности применить указанный прием доказательства принципа Карно в случае, если мы сравниваем двигатель внутреннего сгорания с двигателем Карно. Пусть (черт. 12) схема *A* представляет схему двигателя внутреннего сгорания с нефтью как топливом. Для машины Карно мы опять оставим очаг. Холодильником для обоих двигателей будет среда с температурой, равной наименьшей температуре в схеме *A*, положим — в 350° абсолютных, как это мы принимали, когда изображали диаграмму двигателя Дизеля на черт. 7. Разумеется, температура очага должна быть равна наивысшей из встречающихся в схеме *A* — иначе сравнение схемы Карно и схемы *A* не будет произведено в одинаковых условиях.

Предположим, что в схеме *A* на каждую лошадиную силу в час требуется 125 граммов нефти теплопроизводительностью в 10 000 калорий на килограмм. Это соответствует приблизительно использованию в 50%.

Следовательно, мы имеем в схеме *A* на каждую силу 62,5 грамма использованных в работу и 62,5 выброшенных наружу для нагревания, очевидно, холодильника. Пусть схема Карно, исполненная в прямом направлении, требовала бы от очага на силу в час 2500 калорий, что равноценно 250 граммам нефти, и, следова-



Черт. 12.

тельно, в прямой схеме Карно отдано было бы холодильнику $250 - 62,5 = 187,5$ граммов нефти. При спаривании обеих машин мы имели бы, принимая во внимание, что теперь машина Карно — обратная, следующее: затрачено было бы нефти для сгорания при высокой температуре 125 граммов и отдано холодильнику 62,5 грамма; одновременно взято у холодильника 187,5 граммов и отдано очагу 250 граммов. Следовательно, мы должны холодильнику добавить $187,5 - 62,5 = 125$ граммов, которые перейдут на очаг, так как в обратном цикле Карно на очаг должны перейти 187,5 граммов от холодильника и 62,5 грамма от работы двигателя *A*. Получилось, следовательно, так, как если бы мы, затратив в печи с тем-

пературой в 350° нефть, ожидали нагревания другой печи с гораздо высшей температурой, не затратив при этом никакой внешней работы, так как спаренная машина представляет собою простой инструмент. И здесь, в этой модификации доказательства принципа Карно, мы видим, что нефть, работающую в схеме А, мы можем считать взятой от нефти, предназначенной для очага. Тогда очаг, следовательно, потерял 125 граммов, а приобрел 250, т.-е. 125 граммов, как сказано, он приобрел от холодильника; другими словами, опять теплое тело нагрелось холодным без всякого вмешательства внешней энергии. Отсюда видно, что, как бы ни происходила работа в двигателе А: путем ли обогrevания извне, путем ли сгорания топлива внутри, все равно — его коэффициент полезного действия не может быть высшим, чем в схеме Карно с изотермами, коих температуры равняются высшей и низшей из встречающихся в схеме А. Все усилия опровергнуть постулат Клаузиуса и принцип Карно постоянно опровергаются опытом. И до тех пор, пока мы не найдем в природе факта, аналогичного простому отапливанию льдом или замерзающей водой парового котла высокого давления, мы можем спокойно положить в основу изысканий о калорических двигателях принцип Карно. Возможно, конечно, что в природе встречаются явления, в коих постулат Клаузиуса не имеет места. В животном царстве, например, вероятно принцип Карно не применим. Но эта область машиностроителя не касается. В области же механико-физико-химической, если и есть, может-быть, исключения, не подчиненные принципу Карно, то они во всяком случае лежат в области, мало нам доступной. А всякое пользование редкостями обходится всегда дорого и расходов не оправдывает.

Поэтому, положив в основу дальнейшего закон Карно, мы выведем из него необходимые следствия. И прежде всего воспользуемся второю частью принципа Карно, которая говорит, что коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от природы рабочего тела. Таким образом мы можем рассмотреть цикл Карно с простейшим телом, т.-е. с совершенным газом, вывести коэффициент полезного действия, и это будет общим выражением использования тепла в схеме Карно. На возражение, что в действительности совершенных газов нет, можно ответить, что в известной области давлений и температур действительные газы довольно хорошо следуют соотношению Мариотта-Гей-Люссака, а нам

нужно вывести характер зависимости использования тепла в процессе Карно от внешних факторов.

Предположим поэтому процесс Карно с совершенным газом между температурами T_1 и T_2 . Тогда обозначим точки пересечения изотерм с адиабатами последовательно 1 2 3 4 (черт. 13). Тепло, полученное по изотерме T_1 , выразится через

$$Q_1 = ART_1 \ln \frac{v_2}{v_1};$$

тепло, отданное по изотерме T_2 , выразится через

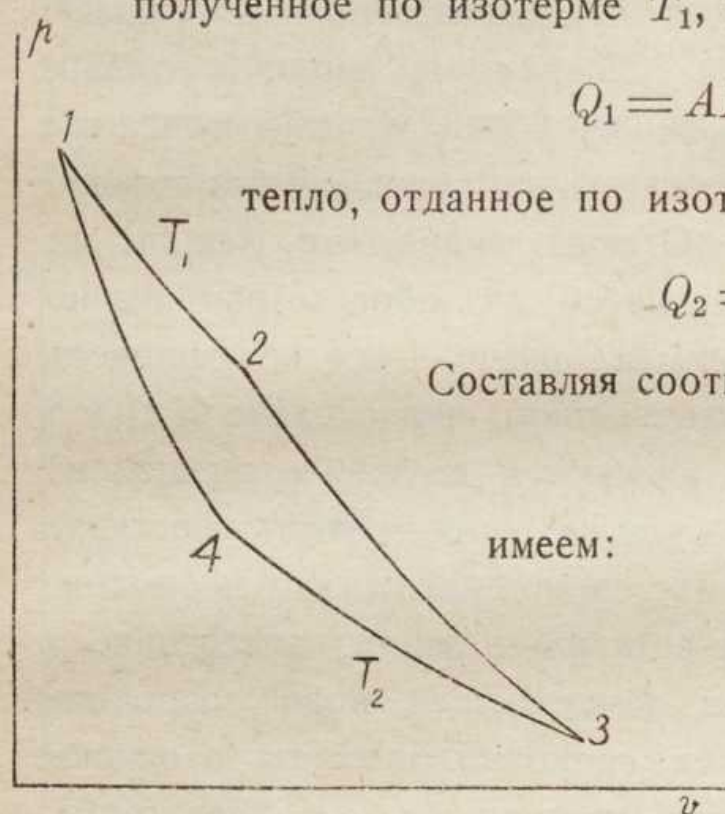
$$Q_2 = ART_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Составляя соотношение

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

имеем:

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}},$$



Черт. 13.

но точки 1, 4 и 2, 3 лежат соответственно на адиабатах, поэтому имеем для них соотношения:

$$T_1 v_1^{k_1 - 1} e^{\alpha T_1 / c_{v_0}} = T_2 v_4^{k_1 - 1} e^{\alpha T_2 / c_{v_0}}$$

$$T_1 v_2^{k_1 - 1} e^{\alpha T_1 / c_{v_0}} = T_2 v_3^{k_1 - 1} e^{\alpha T_2 / c_{v_0}}$$

Разделив почленно второе на первое, получаем:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

и окончательно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Таково выражение использования тепла в схеме Карно. Оно зависит только от температур источников, участвующих в процессе или, что все равно, от температур изотерм, входящих в состав цикла Карно. Это есть общее выражение для всякого рабочего тела на основании второй части принципа Карно. Заметим, что вывод остается справедливым и для нелинейной зависимости c_v от температур. Тогда, вместо $e^{\alpha T / c_{v_0}}$, вошло бы выражение $e^{f(T) / c_{v_0}}$, и все

равно при почленном делении оно сократилось бы. Но, как мы видели, c_v в совершенных газах может зависеть только от температур. А так как в природе есть тела, довольно близко, хотя бы в известной области, по своим свойствам подходящие к так называемым совершенным газам, то выражение, полученное нами, нужно считать общим. Использование тепла в цикле Карно велико по сравнению с использованием в обычных наших калорических машинах. Возьмем, например, двигатель Дизеля. В процессе этого двигателя встречаются температуры 1700° абсолютных и 350° . Процесс Карно с этими температурами дал бы использование около 80% , что, разумеется, лежит далеко выше использования в двигателе Дизеля. Следовательно, для практической области машиностроения все споры о постулате Клаузиуса и принципе Карно лишены всякого значения. Использование по схеме Карно остается пока идеалом, к которому должно стремиться при построении калорических машин.

Мы должны поэтому схемы наших машин постоянно сравнивать со схемой Карно и видеть, в чем и почему они от этой схемы отступают. Следствия, вытекающие из принципа Карно, дают весьма удобные способы для такого анализа работы наших машин. Первое следствие из выражения использования тепла в цикле Карно дается равенством:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Из него получаем:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Это равенство можно назвать тепловой характеристикой цикла Карно. Если мы между теми же адиабатами проведем еще изотерму T_3 и количество тепла обозначим по этой изотерме между адиабатами через Q_3 , то имеем также:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} = \dots = \text{const.}$$

Получаем, следовательно, такое соотношение: если между двумя адиабатами проведем ряд изотерм, то количество тепла на участке изотермы между адиабатами, деленное на температуру изотермы, есть величина одна и та же для всех изотерм. Далее, из выражения использования тепла в цикле Карно:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

видим, что использование никогда не будет равным единице ни для какого двигателя. Отсюда выходит, что не может существовать калорической машины с одним источником тепла. Если бы такая была возможна, то в выражении ее коэффициента отсутствовало бы количество Q_2 , отданное холодильнику, и $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ обратилось бы в единицу, а это невозможно.

Это следствие из принципа Карно называют принципом Томсона. Из него в свою очередь вытекает, что адиабаты пересекаться не могут ни для какого тела. Действительно, если бы две какие-нибудь адиабаты пересеклись, то, проведя между ними изотерму, мы получили бы схему калорической машины с одним источником тепла, что невозможно. По тому же самому невозможно двукратное пересечение изотермы адиабатой. Так же невозможно касание между адиабатой и изотермой, так как в случае такого касания другая адиабата, близкая к первой, могла бы пересечь изотерму в двух точках. Далее следует, что, если мы идем по адиабате в одном направлении, то температура изменяется в одном направлении, иначе мы опять имели бы на одной адиабате две одинаковых температуры, что невозможно, так как это обозначало бы двукратное пересечение адиабатой изотермы.

Рассмотрим теперь какой-нибудь обратимый по отношению к телу процесс 12 (черт. 14). Возьмем бесконечно-малый участок AB этого процесса. Проведем через A изотерму, а через B адиабату. Предположим, что в A температура $= T_A$, а в $B = T_B$, при этом $T_B > T_A$, так что $T_B = T_A + \varepsilon$, где ε — величина бесконечно-малая.

Тогда, по сказанному, адиабата и изотерма пересекутся где-нибудь, например в точке C , близкой к A и B . Имеем бесконечно-малый цикл $ABCA$. Пройдем его в прямом направлении, тогда на AB будет получено тепло dQ_1 , на CA — отдано dQ_2 . Использование тепла в цикле $ABCA$ выразится через

$$\frac{dQ_1 - dQ_2}{dQ_1} = 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1}.$$

Это использование по принципу Карно не может быть бóльшим, чем в схеме Карно между температурами T_B и T_A , и таким образом, имеем:

$$1 - \frac{dQ_2}{dQ_1} \leq 1 - \frac{T_A}{T_B}.$$

Откуда получаем:

$$\frac{dQ_2}{T_A} > \frac{dQ_1}{T_B} \quad \text{или} \quad \frac{dQ_2}{T_A} > \frac{dQ_1}{T_A + \varepsilon}.$$

Но $dQ_1 > dQ_2$ на величину A площадей $ABCA$, следовательно,

$$\frac{dQ_1}{T_A} > \frac{dQ_2}{T_A} > \frac{dQ_1}{T_A + \varepsilon}.$$

Поэтому мы можем положить:

$$\frac{dQ_1}{T} = \frac{dQ_2}{T_A},$$

где T равно средней температуре на участке AB .

Проведем через A также адиабату; тогда по принципу Карно имеем для всякой изотермы между двумя адиабатами A и B :

$$\frac{dQ_2}{T_A} = \text{const.}$$

Следовательно, и

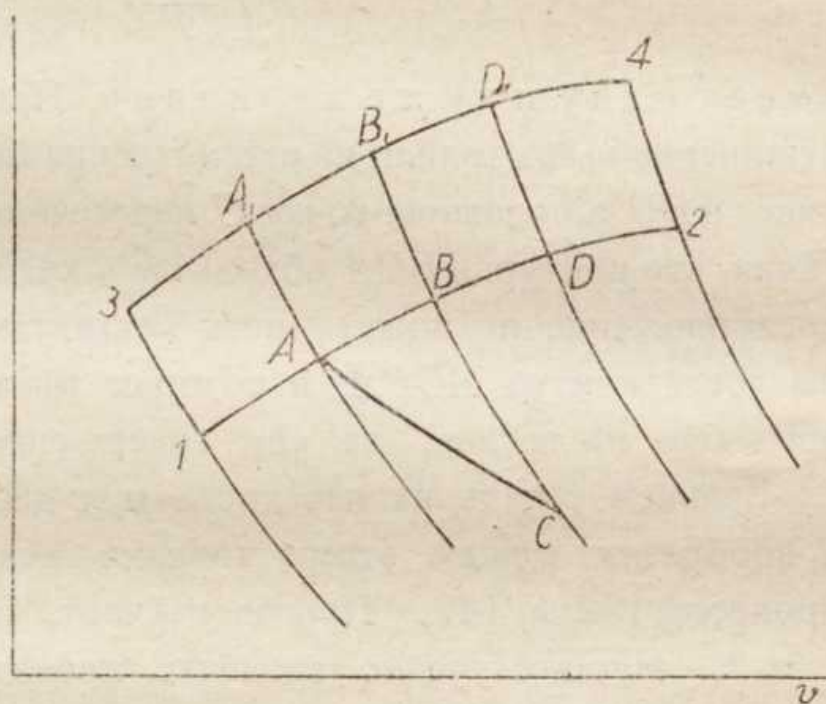
$$\frac{dQ_1}{T} = \text{const.},$$

и мы получаем положение: если мы проведем две бесконечно-близкие адиабаты, то для

отрезка всякого обратимого процесса между этими адиабатами имеем:

$$\frac{dQ_{AB}}{T_{AB}} = \frac{dQ_{A_1B_1}}{T_{A_1B_1}} = \dots = \text{const.}$$

Проведем теперь через точки 1 и 2 адиабаты, и пусть имеются два процесса 12 и 34. Разобьем процесс 12 на бесконечно-малые участки AB , BD и т. д. и проведем через точки деления адиабаты, они непременно пересекут процесс 34 в точках A_1 , B_1 , D_1 , и т. д., так как адиабаты между собой пересекаться не могут.



Черт. 14.

Тогда имеем:

$$\frac{dQ_{AB}}{T_{AB}} = \frac{dQ_{A_1B_1}}{T_{A_1B_1}}$$

$$\frac{dQ_{BD}}{T_{BD}} = \frac{dQ_{B_1D_1}}{T_{B_1D_1}}$$

и т. д. Суммируя равенства, получим:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_3^4 \frac{dQ}{T}.$$

Это можно выразить словами: если мы проведем на плоскости p, v две адиабаты, то для отрезка всякого обратимого процесса между этими адиабатами

$$\int \frac{dQ}{T}$$

имеет одну и ту же величину. При выводе этого важного соотношения мы выходили из рассмотрения бесконечно-малого треугольника ABC и положили точку C пересечения изотермы A и адиабаты B так, что контур $ABCA$ обходится в прямом направлении. Обратное предположение не может иметь места, так как при $T_B > T_A$ имели бы тогда контур $ACBA$, в котором тепло переходило бы с холодного тела на теплое, да еще совершена была бы внешняя работа.

Возьмем теперь на плоскости p, v две какие-нибудь точки 1 и 2 и вообразим между этими точками два каких-нибудь обратимых процесса 132 и 142. Проведем (черт. 15) адиабаты через точки 1 и 2. Пусть случайно адиабата, проведенная через 1, пересекает процесс 142 еще в точке 5, тогда, по сказанному, имеем:

$$\int_{132} \frac{dQ}{T} = \int_{542} \frac{dQ}{T}$$

Через крайнюю точку 6 участка 15 проведем также адиабату; тогда опять

$$\int_{61} \frac{dQ}{T} = \int_{65} \frac{dQ}{T}, \text{ т.-е. } \int_{16} \frac{dQ}{T} + \int_{65} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Сложив последнее равенство с первым, получаем

$$\int_2 \frac{dQ}{T} = \int_{16} \frac{dQ}{T} + \int_{65} \frac{dQ}{T} + \int_{542} \frac{dQ}{T} = \int_{16542} \frac{dQ}{T}.$$

Это полученное равенство говорит: если между двумя точками 1 и 2 плоскости p, v представим себе какие-нибудь обратимые процессы, то величина

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

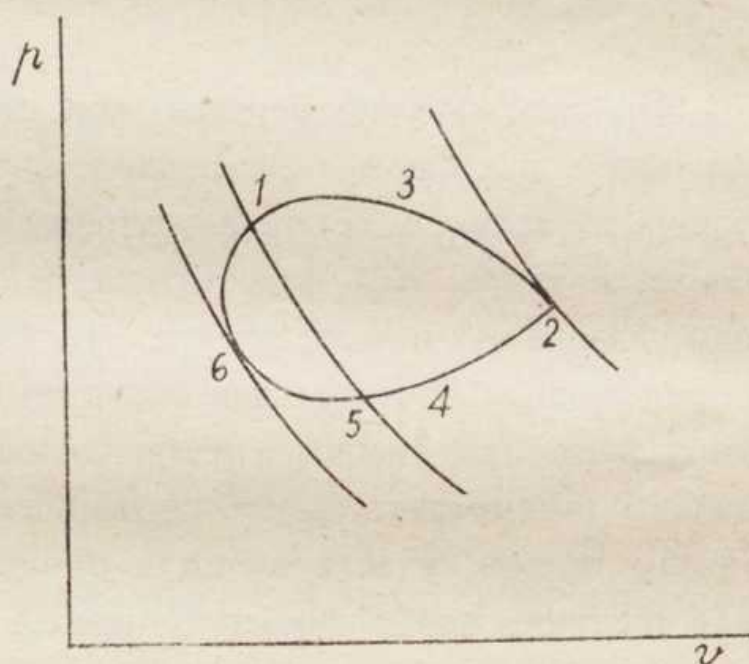
будет одна и та же, на каком бы обратимом процессе ее ни вычислять. Другими словами, эта величина не зависит от промежуточных стадий, какими мы шли из точки 1 в точку 2, а это возможно лишь тогда, когда

$$\frac{dQ}{T} = df(p, v) = dS,$$

т.-е. $\frac{dQ}{T}$ представляет собою полный дифференциал некоторой функции S от координат p и v .

Эта функция носит название энтропии. Итак, мы можем сказать: если возможно из состояния 1 перевести тело в состояние 2 обратимыми процессами, то

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T}$$



Черт. 15.

будет равен разности значений функции, называемой энтропией, и будет иметь одно и то же значение, какими бы путями (обратимыми) мы ни вели тело из одного состояния в другое, т.-е.

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1.$$

Это положение именуется принципом Клаузиуса и его часто называют вторым принципом термодинамики. Вытекло оно непосредственно из принципа Карно, а этот в свою очередь связан с постулатом Клаузиуса. Поэтому часто именем второго принципа термодинамики называют и принцип Клаузиуса,

и принцип Карно, и даже постулат Клаузиуса. Легко видеть, что, приняв в основу одно из этих трех положений, мы можем без труда вывести остальные два.

Если мы теперь интеграл Клаузиуса вычислим для замкнутого обратимого контура, например 1324561 (черт. 15), то он очевидно обратится в нуль, так как S_2 будет равно S_1 . Поэтому принцип Клаузиуса часто формулируют так: для всякого замкнутого обратимого контура имеем:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

где интеграл взят по контуру, например 1324561.

Сама функция, называемая энтропией, определяется соотношением:

$$\frac{dQ}{T} = dS.$$

Это соотношение берется нами только для обратимых процессов, так как только в них мы можем определенно говорить об одинаковой во всей массе тела температуре для каждого данного момента, и тепло dQ подсчитывается, как мы знаем, по известным нам давлению и температуре. Поэтому и понятие об энтропии определенным является для обратимых процессов. Если же в какой-нибудь процесс входят необратимые части, то нужно сначала отдельно рассмотреть, какое соотношение существует в этом случае между теплом, участвующим в процессе, и температурами. Но так как в случае необратимых процессов понятие об общей температуре тела может стать неопределенным, то мы принуждены в этих случаях говорить уже о температурах источников, под воздействием коих совершается процесс.

Представим себе замкнутый круговой процесс, совершающийся под воздействием n источников с температурами $T_1, T_2, \dots, T_n$. Температуры, предположим, обозначены в убывающем порядке.

Пусть теплоты, коими источники участвуют в процессе, будут обозначены через $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$. В самом процессе могут быть необратимые части, и единственным условием является его замкнутость, т.-е. к концу процесса тело приходит в начальное состояние. Вообразим теперь между теми же источниками ряд циклов Карно. Между каждыми двумя источниками будет, таким образом, действовать по циклу Карно машина с каким-нибудь рабочим телом.

Наложим на эти машины условия так, чтобы в результате данного основного замкнутого процесса и работы $n-1$ машин Карно источники были в начальном своем состоянии, и то, что они теряют или приобретают вследствие замкнутого процесса, они приобретают или теряют от машин Карно. Посмотрим, сколько источников останутся в результате в начальном состоянии. Но прежде заметим, что тепловая характеристика цикла Карно, именно:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

может быть написана также в форме

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

В первой форме Q_2 взято в его арифметической, абсолютной величине, во второй — в его алгебраическом значении, по знаку всегда противоположном значению Q_1 . Так же мы будем брать алгебраически и все количества теплот, коими источники участвовали в нашем сложном процессе. Итак, пусть первый источник участвовал в основном замкнутом процессе теплом Q_1 , а в процессе вспомогательном Карно — теплом q_1 . Тогда, по нашему требованию, имеем соотношение:

$$Q_1 + q_1 = 0.$$

Но тогда немедленно определится количество q_{21} тепла, коим второй источник участвовал в том же процессе Карно по соотношению:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_{21}}{T_2} = 0.$$

Пусть второй источник участвовал во втором цикле Карно теплом q_{22} , а в основном процессе, как сказано, теплом Q_2 , тогда имеем:

$$Q_2 + q_{21} + q_{22} = 0$$

и далее:

$$\frac{q_{22}}{T_2} + \frac{q_{32}}{T_3} = 0,$$

где q_{32} тепло, коим участвовал третий источник во втором цикле Карно. Таких парных соотношений будет очевидно $n-1$, и последняя пара напишется так:

$$Q_{n-1} + q_{(n-1)(n-2)} + q_{(n-1)(n-1)} = 0$$

$$\frac{q_{(n-1)(n-1)}}{T_{n-1}} + \frac{q_{n(n-1)}}{T_n} = 0.$$

Этим кончаются все соотношения, и на n -ый источник мы не можем наложить условие, чтобы и он в результате всех процессов остался в начальном состоянии. Он участвует теплом Q_n в основном замкнутом процессе и теплом $q_{n(n-1)}$ в последнем цикле Карно; но тепло $q_{n(n-1)}$ определяется уже из последней пары соотношений независимо от Q_n , и, следовательно, эти количества не могут быть связаны. Разделим теперь первое соотношение первой пары на T_1 , первое второй пары на T_2 , первое третьей пары на T_3 и т. д.; затем сложим их, получим:

$$\sum_1^{n-1} \frac{Q}{T} + \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_{21}}{T_2} + \frac{q_{22}}{T_2} + \frac{q_{32}}{T_3} + \dots + \frac{q_{(n-1)(n-1)}}{T_{n-1}} = 0.$$

Но по соотношениям Карно:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_{21}}{T_2} = 0 \text{ и т. д.}$$

Поэтому получаем:

$$\sum_1^{n-1} \frac{Q}{T} + \frac{q_{(n-1)(n-1)}}{T_{(n-1)}} = 0.$$

К обеим частям этого равенства прибавим по

$$\frac{Q_n + q_{n(n-1)}}{T_n},$$

тогда, приняв во внимание последнее соотношение Карно, получим:

$$\sum_1^n \frac{Q}{T} = \frac{Q_n + q_{n(n-1)}}{T_n}.$$

Так как вся совокупность этих процессов, т.-е. нашего основного замкнутого процесса и процессов вспомогательных Карно представляет один сложный замкнутый процесс, то имеем:

$$\Sigma(Q + q) = AL,$$

где L — внешняя работа. Но вследствие условий, наложенных нами на количества Q и q , все эти количества за исключением $Q_n + q_{n(n-1)}$ сократятся, и равенство обратится в следующее:

$$Q_n + q_{n(n-1)} = AL.$$

Величина L не может быть положительной, так как тогда мы имели бы замкнутый процесс с положительной работой при одном только источнике тепла, т.-е. с коэффициентом полезного действия равным 1, что невозможно. Следовательно, L или равно нулю или отрицательно. В первом случае на действие всей нашей схемы не требуется никакой работы, во втором — нужна будет работа извне. Таким образом получаем:

$$\sum_1^n \frac{Q}{T} \leq 0.$$

Другими словами: во всяком замкнутом процессе происходящем под воздействием n источников тепла, алгебраическая сумма теплот, которыми источники участвуют в процессе, деленных на соответственные температуры источников, равна или меньше нуля. Если процесс замкнутый является вместе с тем и обратимым, то его можно разбить на бесконечно-малые участки и считать, что тепло на каждом из этих участков получается — в положительном или отрицательном смысле — от источника такой же температуры, как и тело на этом участке, до малых первого порядка. Тогда можно подставить в написанное выше неравенство вместо температур источников — соответственные температуры тела, и сумма обратится в интеграл по всему замкнутому контуру. Следовательно, имеем

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Но, вследствие обратимости цикла, его можно обратить, тогда все dQ примут обратные знаки и, следовательно,

$$\frac{dQ}{T} \geq 0.$$

Но так как ни для какого замкнутого процесса, по доказанному, сумма не может быть больше нуля, то окончательно для обратимого процесса имеем:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

где интеграл берется по всему замкнутому контуру, что и было нами выше получено только другим способом. Отсюда, как мы видели, может

быть выведено понятие энтропии, и опять мы видим, что определенным это понятие является для процессов обратимых. В процессах необратимых мы имеем дело уже с температурами источников, участвующих в процессе, а не с температурами самого тела, у которого в этих случаях температура может быть неодинаковой во всех точках и потому неопределенной. Бывают, разумеется, необратимые процессы, протекающие медленно в известном нам смысле, и необратимость в них происходит от изменения физических характеристик. Таковы, например, процессы сгорания в наших двигателях. Мы можем, разумеется, предположить, что в таких случаях температура приблизительно одинакова во всем теле в каждый данный момент. Но так как физические характеристики по существу меняются за время процесса и, вообще, могут быть нам известны лишь до начала и по окончании сгорания, а не в промежуточных стадиях, то вычисление и понятие энтропии становится опять неопределенным. Прибегают в случаях необратимости процессов к следующему вспомогательному положению. Пусть имеется необратимый процесс ACB (черт. 16), условно изображенный, и пусть имеется возможность из A в B перевести тело процессом обратимым $AC'B$. Тогда мы можем представить себе замкнутый процесс $ACBC'A$, к которому и применим общее соотношение для всяких замкнутых процессов, т.-е.

$$\sum \frac{Q}{T} \equiv 0.$$

Разобьем сумму на две части: на сумму по процессу ACB и сумму по процессу $BC'A$. Следовательно, имеем:

$$\sum_1 \frac{Q}{T} + \sum_2 \frac{Q}{T} \equiv 0,$$

где $\sum_1$ — сумма по процессу ACB , а $\sum_2$ — сумма по процессу $BC'A$.

Но последний — обратим, поэтому

$$\sum_2 \frac{Q}{T} = \int_B^A \frac{dQ}{T} = S_A - S_B,$$

тогда получаем:

$$\sum_1 \frac{Q}{T} + S_A - S_B \equiv 0.$$

Предположим, что в процессе ACB нет равномерного распределения температуры по всему телу в каждый данный момент. Тогда, согласно данному выше выводу соотношения Клаузиуса, мы должны брать температуры источников. Пусть их будет два: теплый с температурой T_1 и холодный, т.-е. окружающая среда, с температурой T_2 . Имеем:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} + S_A - S_B \leq 0,$$

или:

$$S_B - S_A - \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

Но если мы будем считать оба источника и тело, совершающее процесс ACB , за одну систему, то нетрудно видеть, что левая часть неравенства представляет изменение энтропии этой системы: действительно, $S_B - S_A$ есть изменение энтропии тела, $-Q_1/T_1$ есть изменение энтропии теплого источника, так как он отдал, т.-е. потерял, тепло Q_1 ; так же $+Q_2/T_2$ есть изменение энтропии окружающей среды, которая приобрела тепло Q_2 . Назовем правую часть неравенства поэтому через ΔS , где $\Delta S \leq 0$; мы можем сказать, что энтропия всей системы вообще увеличилась:

$$S_B - S_A - \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \Delta S.$$

Если можно предположить в процессе ACB равномерное распределение температур, то таким же способом получим:

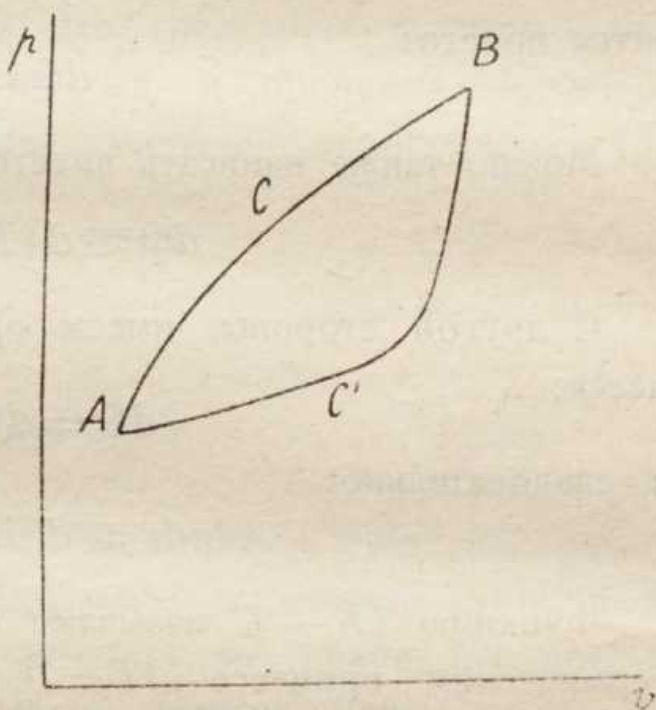
$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} + S_A - S_B \leq 0,$$

откуда

$$S_B - S_A \leq \int_{ACB} \frac{dQ}{T}.$$

Таким образом получаем верхний предел интеграла по ACB . Если тело, совершающее необратимый процесс, было изолировано от внешней среды, то $dQ = 0$, и мы имеем:

$$S_B \leq S_A.$$



Черт. 16.

Это положение выражают словами: энтропия в изолированной системе возрастает. На элементе необратимого процесса, из соотношения:

$$S_B - S_A \equiv \int \frac{dQ}{T},$$

имеем:

$$dS \equiv \frac{dQ}{T}$$

или

$$dQ \equiv TdS.$$

Это соотношение называют условием возможности какого-нибудь процесса. В обратимом это условие выразится просто:

$$dQ = TdS.$$

Можно также написать вместо $dQ \equiv TdS$:

$$dQ \equiv d(TS) - SdT.$$

С другой стороны, имеем при достаточной медленности процесса:

$$dQ = dU + Apdv$$

и, следовательно:

$$Apdv \equiv d(TS - U) - SdT.$$

Функцию $TS - U$ называют свободной энергией. В изотермическом процессе $dT = 0$, и внешняя работа для процесса обратимого выразится изменением свободной энергии; в необратимом будет меньше вообще.

Нужно, однако, заметить, что все эти выводы могут быть получены только в том случае, если возможно после необратимого процесса ACB (черт. 16) привести тело обратимым процессом $BC'A$ в начальное состояние. Но предположим, что на ACB происходит процесс сгорания, т.-е. изменение физических характеристик. Пусть в A мы имеем смесь до сгорания, представляющую сложный газ, близкий, однако, к совершенному газу, в B пусть имеются уже продукты сгорания, тоже совершенный газ, но с другими характеристиками. Эти продукты можно, конечно, вести процессом обратимым $BC'A$, но, приведя их в состояние, изображаемое точкой A , мы будем, правда, иметь начальное давление и начальный объем, однако температура будет вообще не та, какая была в начале процесса ACB , и, следовательно, мы не имеем замкнутого процесса. Отсюда видно, что процесс сгорания, наиболее важный для построе-

ния калорических машин, требует особого рассмотрения, и нельзя, как это часто делают, применять к нему без всяких оговорок результаты, добытые путем рассмотрения замкнутого процесса. Мы обратимся теперь сначала к тем выводам, которые для обратимых процессов вытекают из принципа Клаузиуса и понятия об энтропии.

Уравнение Клаузиуса

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

указывает, что для всякого тела, совершающего обратимый процесс, количество $1/T$ является интегрирующим множителем выражения dQ тепла, участвующего в процессе. Этот результат получен нами как вывод из постулата Клаузиуса и принципа Карно. Но возьмем выражение dQ тепла для какого-нибудь процесса с совершенным газом:

$$dQ = c_v dT + A p dv,$$

помножим обе части на $1/T$, получаем:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{c_v dT}{T} + \frac{AR dv}{v}.$$

Так как c_v для совершенных газов может быть функцией только температуры, что было указано при выводе выражения внутренней энергии совершенного газа, то непосредственно видно, что правая часть написанного равенства является полным дифференциалом, и, следовательно, соотношение Клаузиуса

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

здесь получается непосредственно, помимо постулата Клаузиуса и принципа Карно. Поэтому все попытки опровергнуть постулат Клаузиуса на основании схем с совершенным газом являются самообманом или же противоречием первому основному уравнению термодинамики. Интегрируя написанное равенство, получаем выражение энтропии совершенных газов:

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_v + \alpha T}{T} dT + AR \ln \frac{v}{v_0}$$

или

$$S - S_0 = c_v \ln \frac{T}{T_0} + \alpha (T - T_0) + AR \ln \frac{v}{v_0},$$

что также может быть написано:

$$S - S_0 = c_{v_0} \ln \left[\frac{T}{T_0} e^{\frac{\alpha(T-T_0)}{c_{v_0}}} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{k_1-1} \right]$$

Подставив вместо T равную величину $p \frac{v}{R}$, получим выражение энтропии в параметрах p, v :

$$S - S_0 = c_{v_0} \ln \left[\frac{p v^{k_1-1}}{p_0 v_0^{k_1-1}} e^{\frac{\alpha(pv - p_0 v_0)}{c_{v_0} R}} \right]$$

При этом принимались во внимание соотношения:

$$c_p - c_v = AR = c_{p_0} - c_{v_0}$$

$$\frac{c_{p_0}}{c_{v_0}} = k_1.$$

Вместо R в выражение энтропии через p и v можно подставить его величину, т.-е.

$$c_{v_0} \frac{k_1 - 1}{A}.$$

Нетрудно вывести выражение энтропии и для того случая, когда принимается более сложная зависимость c_v от температур: тогда войдут члены со степенями температур. Обыкновенно довольствуются лишь линейной зависимостью. Из самого уравнения, определяющего энтропию, а также из частного выражения энтропии для совершенных газов видно, что измерение энтропии такое же, как и измерение теплоемкости, и следовательно, считая температуру величиной отвлеченной, мы должны энтропию или, правильнее, изменение ее показывать в калориях. Уравнение, определяющее энтропию, т.-е. $\frac{dQ}{T} = dS$, как и всякое дифференциальное уравнение, дает нам возможность лишь определять изменение энтропии или, как часто говорят, находить величину энтропии с точностью до произвольного постоянного, так же как и величину внутренней энергии.

Энтропию какого-нибудь тела мы должны определять, выходя, как и в случае определения внутренней энергии, из уравнения:

$$dQ = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp.$$

Составляем выражение $\frac{dQ}{T}$ и принимаем во внимание, что оно должно быть полным дифференциалом. Таким образом, имеем:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{c_p}{T} \frac{\partial T}{\partial v} \right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{c_v}{T} \frac{\partial T}{\partial p} \right)$$

Это равенство может быть написано:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial p} \left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} \right) - \frac{1}{T^2} c_p \frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial v} \left(c_v \frac{\partial T}{\partial p} \right) - \frac{1}{T^2} c_v \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(c_v \frac{\partial T}{\partial p} \right) = \frac{1}{T} (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v}.$$

Но, с другой стороны, для внутренней энергии мы имеем определение $dU = dQ - A p dv =$ полному дифференциалу. Это, как мы уже видели раньше, дает соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(c_v \frac{\partial T}{\partial p} \right) = A$$

и, следовательно, получаем:

$$(c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v} = AT.$$

Это уравнение, принадлежащее Клапейрону, явилось результатом сопоставления понятия об энтропии и понятия о внутренней энергии, т.-е. результатом сопоставления обоих принципов термодинамики. Оно указывает нам, что для всех тел, где имеют место понятия теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме, эти величины связаны между собою и с видом характеристического уравнения. Если мы имеем из опыта эти величины, а также составили характеристическое уравнение, но на проверку оказывается, что уравнение Клапейрона не удовлетворяется, то это значит, что или опытные данные ошибочны, или уравнение составлено неудовлетворительно, иначе мы будем противоречить и первому и второму принципам термодинамики. Заметим, что это обстоятельство очень часто забывается и манипулируют с такими теплоемкостями и такими характеристическими уравнениями, которые совершенно не совместимы.

Уравнение Клапейрона дает нам возможность получить выражения dQ , удобные для многих приложений. Возьмем опять

$$dQ = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp,$$

из уравнения Клапейрона имеем:

$$c_p = \frac{AT}{\frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v}} + c_v.$$

Подставив в выражение dQ это значение c_p и приняв во внимание, что

$$\frac{\partial T}{\partial p} dp + \frac{\partial T}{\partial v} dv = dT,$$

находим:

$$dQ = c_v dT + \frac{AT dv}{\frac{\partial T}{\partial p}}.$$

Точно так же, если из уравнения Клапейрона определим c_p и подставим в выражение dQ , получим:

$$dQ = c_p dT - \frac{AT dp}{\frac{\partial T}{\partial v}}.$$

То и другое уравнения очень удобны для приложений. Например, оба они наглядно показывают, что, если мы пользуемся характеристическим уравнением совершенных газов, т.-е. $pv = RT$, то ни c_v , ни c_p не могут считаться зависящими от давлений, а только от температур.

По первой форме имеем в этом случае:

$$dQ = c_v dT + ART \frac{dv}{v}.$$

По разделении на T имеем

$$\frac{\partial Q}{T} dS = \frac{c_v dT}{T} + AR \frac{dv}{v}.$$

Второе слагаемое правой части равенства есть само по себе полный дифференциал, сумма также должна быть полным дифференциалом, поэтому $\frac{c_v dT}{T}$ должно быть полным дифференциалом, что исключает возможность зависимости c_v от давлений. По второй форме выражения dQ — к тому же заключению приходим и относительно c_p . Если таковая зависимость от давлений теплоемкостей в газах действительно наблюдается, то это значит, что уравнение $pv = RT$ в этом случае уже не годится, как это мы и увидим далее.

Теперь, после выяснения основных принципов термодинамики, мы перейдем к приложениям этих принципов и прежде всего посмотрим, что дадут нам принципы в применении к телам, играющим важную роль в прикладной термодинамике, именно действительным газам.

ГЛАВА V.

О ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫХ ГАЗАХ.

Напомним сначала, что в настоящее время имеется возможность всякий газ, который прежде считался перманентным, т.-е. постоянным, обратить в жидкость соответственным понижением температуры и повышением давления. Таким образом теперь всякий газ должен рассматриваться как пар определенной жидкости, только находящийся при обычных условиях вдали от так называемой области насыщения. Мы видели, что уравнение $pv = RT$ имеет своим следствием положение: внутренняя энергия тела с характеристическим уравнением $pv = RT$ является функцией только температуры, и работа дисгрегации, т.-е. разъединения частиц, в таком теле должна отсутствовать. Но всякий пар в области насыщения таких свойств вовсе не имеет, как это мы впоследствии подробно увидим. Отсюда можно заключить, что и так называемые совершенные газы в действительности не вполне следуют зависимости $pv = RT$. Зависимость эта выражает результат опытов Мариотта и опытов Гей-Люссака. По первому имеет место при постоянной температуре соотношение:

$$pv = \text{const.};$$

по второму, при любом, но постоянном давлении и изменяющейся температуре имеется соотношение:

$$\frac{v}{1 + \alpha t} = \text{const.},$$

где t — температура по термометру Цельсия. Предположим $t = 0$, тогда

$$\frac{v}{1 + \alpha t} = v_0.$$

Это равенство имеет место при любом давлении, а потому, помножив обе части на p , получим:

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = pv_0.$$

Но произведение pv_0 при $t=0$ по Мариотту есть постоянная величина, а потому:

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = R'.$$

Подставим вместо α обратную величину $\frac{1}{\alpha} = a$, получаем:

$$\frac{apv}{a+t} = R' \text{ или } \frac{pv}{a+t} = R.$$

Если это уравнение справедливо, то a должно иметь одно и то же значение, каковы бы ни были давление, объем и температура; по уравнению имеем:

$$\frac{pv}{a+t} = \frac{p_1 v_1}{a+t_1}.$$

Отсюда:

$$a = \frac{p_1 v_1 t - p v t_1}{p v - p_1 v_1}.$$

Можно сделать ряд наблюдений над газом, оставляя давление постоянным и наблюдая соответственные величины v и t , и можно оставить v — постоянным и наблюдать соответственные значения p и t . В первом случае имеем:

$$a_p = \frac{v_1 t - v t_1}{v - v_1}.$$

во втором:

$$a_v = \frac{p_1 t - p t_1}{p - p_1}.$$

Обе величины в случае полной точности уравнения $\frac{pv}{a+t} = R$ должны быть одинаковы при любых давлениях. В действительности это места не имеет, и одни газы более приближенно характеризуются этим уравнением, другие — менее.

У Цейнера, в его Технической Термодинамике, приведены значения и a_p и a_v , и из них следует, что, например, воздух довольно хорошо характеризуется уравнением $\frac{pv}{a+t} = R$, но углекислый газ, т.-е. CO_2 — гораздо хуже. Подробности можно найти у Цейнера. Для a принято число 273, и отсюда $273 + t$ называется абсолютной температурой; уравнение же напишется в обычной форме $pv = RT$. Но, как уже было сказано, всякий газ есть собственно пар, а потому в области, близкой к ожижению газа, мы должны ожидать значительных отступлений от уравнения Мариотта-Гей-Люссака, и углекислый газ потому и вызывает эти отступления, что его область ожижения лежит ближе к обычным температурам, нежели у других газов.

Нужно рассмотреть поэтому с термодинамической точки зрения, что влечет за собой отступление от уравнения Мариотта-Гей-Люссака.

Возьмем выражение dQ в форме:

$$dQ = c_p dT - \frac{AT dp}{\frac{\partial T}{\partial v}}.$$

Разделив обе части на T , получим:

$$dS = c_p \frac{\partial T}{T} - \frac{A dp}{\frac{\partial T}{\partial v}}.$$

Это выражение есть полный дифференциал, а потому

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{c_p}{T} \right)_{T = \text{const.}} = -A \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial v}} \right)_{p = \text{const.}}$$

но при $p = \text{const.}$ имеем:

$$dT = \frac{\partial T}{\partial v} dv,$$

и, с другой стороны, можно, в свою очередь, v считать за функцию p и T . При $p = \text{const.}$ имеем в этом случае:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial T} dT.$$

Сопоставляя оба уравнения, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \left(\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial T}} \right)_p$$

и, следовательно, имеем:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p.$$

Подобным же образом получим, взяв выражение dQ в форме:

$$dQ = c_v dT + \frac{AT dv}{\frac{\partial T}{\partial p}}$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{c_v}{T} \right) = A \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial p}} \right),$$

и поступая аналогично прежнему, находим:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = AT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v.$$

Эти соотношения должны иметь место для теплоемкостей всяких тел. Предположим, что газ не характеризуется уравнением Мариотта-Гей-Люссака. Тогда можно представить его характеристическое уравнение в виде:

$$pv = RT - X,$$

где X будет, так сказать, поправочной функцией каких-нибудь двух из трех параметров p , v и T . Предположим, по Цейнеру, X функцией p и T . Тогда, взяв двукратную частную производную по T от обеих частей уравнения, имеем:

$$p \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = - \frac{\partial^2 X}{\partial T^2}$$

и, следовательно, получаем:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{AT}{p} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial T^2}\right)_p.$$

Для так называемых совершенных газов правая часть равенства равна 0, и c_p от давления зависимости иметь не может, что мы уже видели и раньше, но для других случаев X не равно нулю, и c_p может зависеть от давления. Рассмотрим далее, как изменится характер внутренней энергии.

В совершенных газах она являлась функцией только температуры, и работа дисгрегации отсутствовала, что подтверждалось опытом Гей-Люссака. Рассмотрим, что может дать нам подобный опыт, когда тело не характеризуется уравнением $pv = RT$. Предположим, что газ вытекает из пространства с давлением постоянным и равным p_1 в пространство тоже с постоянным, но меньшим давлением p_2 ; пусть истечение идет медленно, так что можно пренебрегать внешней живой силой газа. Этот процесс можно себе представить происходящим таким образом: в цилиндре под поршнем имеется единица массы газа при давлении p_1 и удельном объеме v_1 , цилиндр сообщается отверстием A с другим, где давление p_2 и соответственно удельный объем v_2 (черт. 17). При движении левого поршня давление остается постоянным p_1 — газ вытекает через A в правый цилиндр и гонит правый поршень, под

которым давление также остается постоянным p_2 . В левом цилиндре, очевидно, затрачивается работа $p_1 v_1$, в правом получается $p_2 v_2$. Пусть все изолировано от внешней среды в тепловом отношении. Тогда имеем, очевидно, соотношение:

$$U_2 - U_1 + A(p_2 v_2 - p_1 v_1) = 0,$$

где $U_2 - U_1$ изменение внутренней энергии газа. Переходя к дифференциалам, получим:

$$dU + Ad(pv) = 0.$$

Возьмем теперь выражение dQ в форме:

$$dQ = c_p dT - \frac{AT dp}{\frac{\partial T}{\partial v}}.$$

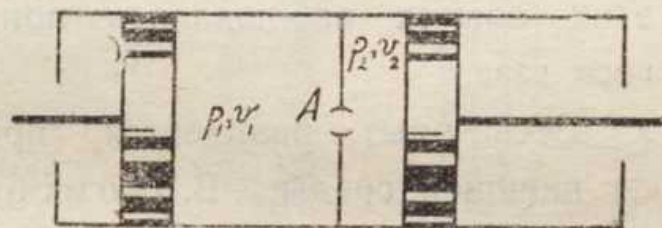
В нашем случае предполагается уравнение $pv = RT - X$.

Взяв от обеих частей его частную производную по v , получаем:

$$p = R \frac{\partial T}{\partial v} - \frac{\partial X}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial v}.$$

Отсюда находим:

$$\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial v}} = \frac{R - \frac{\partial X}{\partial T}}{p},$$



Черт. 17.

далее:

$$\frac{T}{\frac{\partial T}{\partial v}} = \frac{TR - T \frac{\partial X}{\partial T}}{p} = \frac{pv + X - T \frac{\partial X}{\partial T}}{p} = v + \frac{1}{p} \left(X - T \frac{\partial X}{\partial T} \right).$$

Второе слагаемое, т.-е.

$$\frac{1}{p} \left(X - T \frac{\partial X}{\partial T} \right) = - \frac{T^2}{p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{T} \right)$$

и потому

$$dQ = c_p dT - Av dp + AT^2 \frac{dp}{p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{T} \right).$$

Вычитая из обеих частей этого равенства по $Ap dv$, получим:

$$dU = c_p dT - Ad(pv) + AT^2 \frac{dp}{p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{T} \right).$$

Но, в случае истечения газа, мы вывели

$$dU = - Ad(pv).$$

Поэтому получается:

$$c_p \frac{dT}{dp} = - \frac{AT^2}{p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{T} \right).$$

Уравнение указывает, что в этом случае изменению давления соответствует и изменение температуры, и только в совершенных газах, где $X=0$, имеет место равенство температур, как в опыте Гей-Люссака. Для действительных газов, все-таки отступающих от закона Мариотта-Гей-Люссака, мы должны ожидать понижение температуры, если газ из пространства с постоянным высоким давлением перетекает в пространство с постоянным, но низким давлением. Это в действительности и наблюдалось В. Томсоном и Джоулем. В их опыте газ из пространства с высоким давлением тек через слой шелковой ваты в пространство с давлением более низким. Истечение шло медленно, благодаря значительной толщине слоя ваты, и разность между давлениями по тому же самому можно было иметь значительную. Всегда при этих опытах наблюдалось понижение температуры расширяющегося газа.

Весь опыт, разумеется, производился при хорошей изоляции от внешней среды. В. Томсон и Джоуль предложили эмпирическую форму для определения понижения температуры соответственно разности давлений. Обозначим понижение температуры через δ , разность давлений через p , тогда формула напишется:

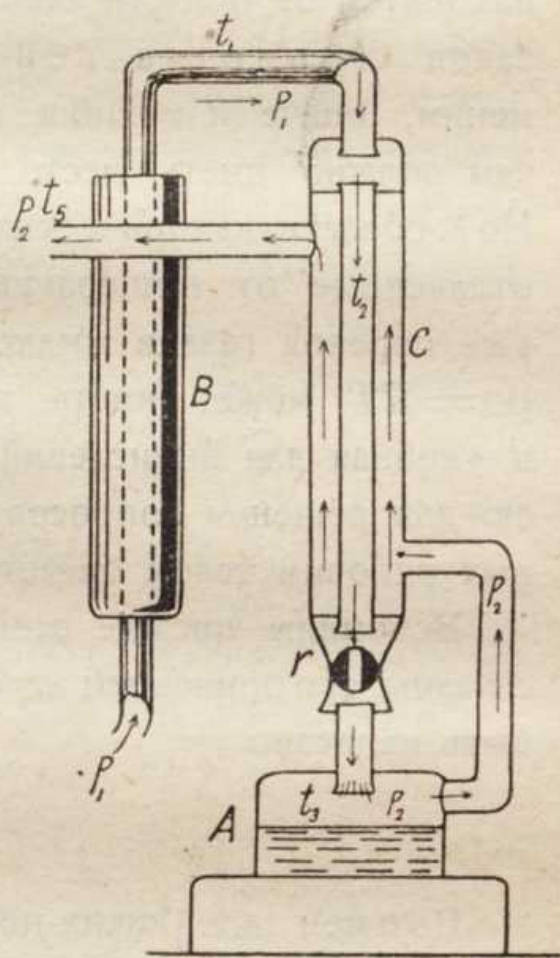
$$\delta = \alpha \frac{p}{T^2}$$

при $\alpha = 19970$, p считается в атмосферах (т.-е. $\text{кг}/\text{см}^2$) и T — абсолютная температура перетекающего газа перед входом в слой ваты или вообще перед отверстием истечения. Понижение температуры получается незначительное, однако оно указывает, что у действительных газов работа дисгрегации не равна нулю, и следовательно, внутренняя энергия не есть функция только одной температуры, как и следует ожидать для тел, не вполне точно характеризующихся уравнением $pv = RT$.

Можно воспользоваться сравнением формулы Джоуль-Томсона с формулой, выведенной выше для изменения температуры соответственно падению давления, и отсюда сделать заключение о виде функции X , а следовательно дать более точное характеристическое уравнение для газов в областях низких темпе-

ратур, но мы не будем приводить здесь различных попыток, делавшихся различными исследователями в этом направлении. Само исследование Джауль-Томсона повело к чрезвычайно важному в техническом отношении результату, именно — к построению машины Линде для ожижения воздуха, дающей возможность получать жидкий воздух в больших количествах. Идея машины Линде заключается в том, что, если согласно опытам Джауль-Томсона, каждое падение давления связано с работой дисгрегации и соответственным падением температуры, то, накапливая эти падения температуры, можно достичь такой температуры, при которой и при соответственном давлении воздух будет обращаться в жидкость.

Представим себе поэтому такую схему (черт. 18): воздух, сжатый компрессором, на чертеже не изображенным, до давления p_1 , идет в холодильник B и выходит оттуда с тем же давлением и температурой t_1 , идет далее в резервуар A через клапан r , при чем давление внезапно падает до давления p_2 , имеющегося в резервуаре A . При этом внезапном падении давления температура воздуха понижается. Из резервуара A охлажденный воздух всасывается обратно компрессором, идет через пространство C , омывая при этом воздух высокого давления, идущий в резервуар A , и охлаждая его в свою очередь; при этом температура всасываемого воздуха, разумеется, повышается. Далее он сжимается компрессором, в холодильнике B приобретает температуру t_1 , но в пространстве C , омываемый охлажденным, назад идущим воздухом, охлаждается и, испытывая при входе в резервуар A внезапное падение давления, вновь охлаждается и т. д. Легко видеть, что таким образом температура воздуха, идущего из B в A , как в трубах помещенных в пространстве C , так и в самом резервуаре A будет постепенно понижаться, пока, наконец, не достигнет в резервуаре A критической температуры, при которой и при соответственном давлении он уже ожижается. При таком способе является



Черт. 18.

возможность получить механическим путем большое количество жидкого воздуха. Схема, взятая у Цейнера, дает, разумеется, лишь самое общее понятие о действительной машине Линде. Но здесь нам важно то, что сама машина Линде служит демонстрацией свойств действительных газов. Она показывает наглядно, что газы только тем и отличаются от обыкновенных паров, что в обычных условиях находятся далеко от области ожижения. Далее мы видим, что уравнение $pv = RT$ применимо к газам лишь приближенно и с тем большим приближением, чем дальше газ находится от области ожижения. В области же низких температур закон Мариотта-Гей-Люссака к газам совершенно не применим, иначе и машина Линде не могла бы функционировать: там должно иметь место и другое характеристическое уравнение. Но в области калорических двигателей мы имеем температуры очень отдаленные от температуры, при которой возможным становится уже переход газа в жидкое состояние. Поэтому здесь уравнение $pv = RT$ может иметь применение, хотя бы как приближенная и удобная для вычислений формула. Мы теперь и воспользуемся ею для решения вопросов, связанных с работой двигателей, в которых рабочим телом является совершенный газ.

Вспомним прежде всего, что удельный объем v и удельный вес γ связаны соотношением $v\gamma = 1$; поэтому уравнение $pv = RT$ может быть написано

$$\frac{p}{\gamma} = RT.$$

Возьмем два каких-нибудь газа при одинаковом давлении — 760 мм ртутного столба — и одинаковой температуре 273° абсолютных; тогда имеем:

$$\frac{p_0}{\gamma} = RT_0 \quad \text{и} \quad \frac{p_0}{\gamma_1} = R_1 T_0,$$

отсюда получаем:

$$\gamma R = \gamma_1 R_1,$$

т.-е. удельные веса газов обратно пропорциональны постоянным R в характеристическом уравнении.

Если взять удельный вес какого-нибудь однородного газа по отношению к водороду и назвать через R_0 постоянное для водорода, то получим

$$R_0 = R\varepsilon,$$

где ε — удельный вес по отношению к водороду. Назвав молекулярный вес однородного газа через m , а водорода через m_0 , где $m_0 \cong 2$, имеем:

$$\varepsilon = \frac{m}{m_0},$$

как это известно из химии.

Тогда получим:

$$R_0 m_0 = R m,$$

т.-е. произведение постоянной R на молекулярный вес есть величина постоянная для всякого однородного газа, например: кислорода, азота, углекислого газа и т. д. Произведение $R_0 m_0$ принимается равным 848 и имеет, разумеется, измерение R_0 . Предположим, далее, что имеется G_1 кг газа в объеме V при давлении p и температуре T и G_2 кг другого газа, тоже имеющего объем, равный V , с давлением p и температурой T ; постоянные для газов в характеристическом уравнении пусть будут R_1 и R_2 . Тогда имеем: $pv_1 = R_1 T$ и $pv_2 = R_2 T$.

Помножив первое уравнение на G_1 , второе на G_2 , получаем:

$$pv_1 G_1 = G_1 R_1 T \quad \text{и} \quad pv_2 G_2 = G_2 R_2 T,$$

но

$$v_1 G_1 = V = v_2 G_2, \quad \text{поэтому} \quad G_1 R_1 = G_2 R_2.$$

Если молекулярный вес первого газа есть m_1 , а второго — m_2 и число молекул в объеме V для первого газа n_1 , а для второго — n_2 , то имеем соотношение:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{n_1 m_1}{n_2 m_2}.$$

Но найдено, что

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{R_2}{R_1},$$

следовательно:

$$R_1 n_1 m_1 = R_2 n_2 m_2;$$

а так как $R_1 m_1 = R_2 m_2 = R_0 m_0$, то $n_1 = n_2$, и мы имеем закон Авогадро: в равных объемах при одинаковом давлении и температуре число молекул какого-нибудь однородного газа одинаково для различных газов.

Соотношение $Rm = \text{const.}$ дает возможность написать характеристическое уравнение в следующей форме: помножив обе части уравнения на m , получим:

$$pvm = RmT = 848T,$$

но vm есть объем V_m массы m кг газа, поэтому получим $pV_m = 848T$. Масса m килограммов газа носит условное название одной килограмм-молекулы или одного „моля“ и обозначается 1 Mol.

Имеем для V_m соотношение из уравнения:

$$V_m = \frac{848T}{p}.$$

Отсюда следует, что объем одного моля при одних и тех же давлениях и температуре один и тот же для всех газов; при $p = 10000$ кг на квадратный метр и $T = 273$, $V_m = 23,2$ куб. м.

Все эти выводы, разумеется, должны быть рассматриваемы только как приближение к действительности, так же как и само уравнение Мариотта-Гей-Люссака. Нужно заметить еще, что число 848 соответствует молекулярному весу кислорода, равному 32, но тогда молекулярный вес водорода m_0 будет выражаться числом 2,016 соответственно постоянным R для того и другого газа.

Величины молекулярных весов различных газов можно найти в любом справочнике. Мы рассмотрим теперь газы неоднородные, т.-е. механические смеси газов, к каковым принадлежит и самый воздух. Для смесей газовых имеем закон Дальтона: если в объеме V имеется несколько газов в количествах G_1 , G_2 и т. д. при температуре T , то каждый газ распространяется в объеме V так, как будто бы других не было, и наблюдаемое общее давление в этом объеме равно сумме тех давлений, какие имелись бы для каждого газа, если бы он один при этой температуре занимал объем V . Следовательно, имеем ряд соотношений:

$$p_1 v_1 G_1 = G_1 R_1 T,$$

$$p_2 v_2 G_2 = G_2 R_2 T$$

и т. д.

$$v_1 G_1 = v_2 G_2 = \dots = V$$

$$p_1 + p_2 + \dots = p.$$

Суммируем почленно первый ряд соотношений, получаем, приняв во внимание второй и третий ряд:

$$(p_1 + p_2 + \dots) V = T \Sigma G_n R_n,$$

т.-е.

$$pV = T \Sigma G_n R_n.$$

Называя удельный объем смеси через v , имеем:

$$V = v \Sigma G_n,$$

а потому:

$$pv = T \frac{\Sigma G_n R_n}{\Sigma G_n}$$

Следовательно, постоянное R смеси определится соотношением

$$R = \frac{\Sigma G_n R_n}{\Sigma G_n}.$$

Назовем молекулярные веса газов, входящих в смесь, через m_1, m_2 и т. д.; тогда имеем:

$$R_1 m_1 = R_2 m_2 = \dots = R_0 m_0$$

и, подставляя вместо различных R_n их значения по равенству

$$R_n = \frac{R_0 m_0}{m_n},$$

получаем:

$$R = R_0 m_0 \frac{\Sigma \frac{G_n}{m_n}}{\Sigma G_n}.$$

Отсюда видно, что средний молекулярный вес смеси будет

$$m = \frac{\Sigma G_n}{\Sigma \frac{G_n}{m_n}}.$$

Поэтому мы можем написать характеристическое уравнение смеси так же, как и для однородного газа:

$$pv = \frac{R_0 m_0}{m} T,$$

или, вводя V_m — объем одного моля, получим:

$$pV_m = 848 T$$

Перейдем теперь к определению теплоемкостей смеси газов. Для одного газа, имеющегося в количестве G килограммов, мы имеем уравнение эквивалентности:

$$dQ = Gc_v dT + A p dV.$$

Пусть в смеси газов имеются опять количества G_1, G_2 и т. д., помещающиеся в общем объеме V , и пусть давление каждого, если бы

он один занимал этот объем, будут p_1, p_2 и т. д. при температуре T . Тогда для всей смеси мы можем написать:

$$dQ = dT \Sigma G c_v + A dV dp.$$

Это можно представить в виде:

$$dQ = \Sigma G \cdot \frac{\Sigma G c_v}{\Sigma G} dT + A p dV,$$

где p есть давление объема V , которое по закону Дальтона определяется из равенства

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

Но ΣG равна всему количеству смеси, и, следовательно, для единицы веса смеси мы могли бы написать

$$dQ_1 = \frac{\Sigma G c_v}{\Sigma G} dT + A p dv,$$

где v — удельный объем смеси.

Из этого уравнения видно, что теплоемкость c_v смеси определяется соотношением:

$$c_v = \frac{\Sigma G c_v}{\Sigma G}$$

аналогично определению постоянной R . Подобным же образом найдем и для c_p соотношение:

$$c_p = \frac{\Sigma G c_p}{\Sigma G}.$$

Действительно, как мы видели, смесь представляет тоже совершенный газ, следовательно для нее должно иметь место соотношение $c_p = AR + c_v$. Подставив сюда значения, найденные для R и c_v смеси, получим указанную формулу для c_p . Но для c_v и c_p в отдельных газах мы принимаем линейную зависимость от температур. Подставим поэтому в выражение c_v для смеси отдельные значения c_v для составляющих смесь газов в виде $c_v = c_{v_0} + \alpha T$. Тогда имеем:

$$\frac{\Sigma G c_v}{\Sigma G} = \frac{\Sigma G c_{v_0} + T \Sigma G \alpha}{\Sigma G}$$

Следовательно, и для смеси мы имеем линейную зависимость c_v от температур, при чем составные члены этой зависимости, т.-е. c_{v_0}

и αT , для смеси определяются соотношениями аналогичными прежним т.-е. для смеси:

$$c_{v_0} = \frac{\Sigma G c_{v_0}}{\Sigma G},$$

так же и

$$\alpha = \frac{\Sigma G \alpha}{\Sigma G}$$

Теплоемкости часто дают не для, 1 кг а для одного моля. Умножением обычной теплоемкости на число m получим теплоемкость 1 моля; имеем поэтому:

$$m c_v = m c_{v_0} + m \alpha T,$$

и, называя теплоемкость моля через $c_v^{(m)}$, находим

$$c_v^{(m)} = c_{v_0}^{(m)} + \alpha^{(m)} T.$$

Для c имеем всегда соотношение:

$$c_p - c_v = AR;$$

помножая обе части его на m , получаем:

$$m c_p - m c_v = ARm = AR_0 m_0 = A \cdot 848;$$

произведение $A \cdot 848$ часто считают за 2 для простоты счета и тогда получают простое соотношение для всякого однородного газа:

$$c_p^{(m)} - c_v^{(m)} = 2.$$

Для смеси газов получим так же теплоемкость моля:

$$c_v^{(m)} = m c_v = m \frac{\Sigma G c_v}{\Sigma G} = \frac{\Sigma G}{\Sigma \frac{G}{m}} \cdot \frac{\Sigma G c_v}{\Sigma G} = \frac{\Sigma G c_v}{\Sigma \frac{G}{m}} = \frac{\Sigma c_v^{(m)} \frac{G}{m}}{\Sigma \frac{G}{m}}$$

т.-е. нужно взять теплоемкость моля для каждого составляющего газа, умножить на G для этого газа и разделить на m для него же взять сумму таких произведений и разделить на сумму G/m , взятых для каждого газа. Далее найдется $c_p^{(m)}$ для смеси по соотношению $c_p^{(m)} - c_v^{(m)} = 2$, которое легко проверить и для смеси.

Приведем теперь некоторые числовые данные относительно теплоемкостей однородных газов. Различные исследователи, как уже было сказано, дают не вполне сходные числа. Первые по времени

исследования Малляра и Лё-Шателье дают следующие значения c_p :

$$\begin{aligned} \text{для воздуха } c_p &= 0,2245 + 0,000042 T \\ \text{для азота (N}_2\text{)} c_p &= 0,2312 + 0,000043 T \\ \text{для кислорода (O}_2\text{)} c_p &= 0,2021 + 0,000035 T \\ \text{для углекислоты (CO}_2\text{)} c_p &= 0,1452 + 0,000176 T \end{aligned}$$

Найдем по этим значениям величины теплоемкостей $c_p^{(m)}$, т.-е. 1 моля для кислорода и азота. Для этого нужно умножить приведенные значения c_p в первом случае на 32 и во втором на 28,08. Получаем:

$$\begin{aligned} \text{для O}_2 c_p^{(m)} &= 6,47 + 0,00115 T \\ \text{для N}_2 c_p^{(m)} &= 6,49 + 0,00121 T \\ \text{для CO}_2 c_p^{(m)} &= 6,38 + 0,00774 T \end{aligned}$$

У Стодолы в сочинении о паровых турбинах приведены значения:

$$\begin{aligned} \text{для двухатомных газов, т.-е. N}_2, \text{O}_2, \text{CO, } c_p^{(m)} &= 6,67 + 0,001 T \\ \text{для углекислого газа, т.-е. CO}_2, c_p^{(m)} &= 6,67 + 0,0044 T \end{aligned}$$

Гольборн и Генинг дают числа:

$$\begin{aligned} \text{для двухатомных газов } c_p^{(m)} &= 6,57 + 0,00106 T \\ \text{для углекислоты } c_p^{(m)} &= 7,03 + 0,0065 T. \end{aligned}$$

Для углекислого газа вводят еще и член со второй степенью T , но для обычных вычислений достаточно и линейной зависимости. Здесь приведены числовые данные для того, чтобы показать, что нет еще вполне однообразных данных для зависимости теплоемкостей от температур. Теплоемкость $c_p^{(m)}$ можно определить, если принять во внимание соотношение $c_p^{(m)} - c_v^{(m)} = 2$. Теплоемкости смесей определяются по данным выше формулам. Заметим, что эти формулы можно применять и в том случае, если для простых газов имеем какую-нибудь сложную зависимость теплоемкостей от температур, так как при выводе мы не ограничивали значения c_v какой-либо определенной зависимостью.

Рассмотрим теперь, как выразится внутренняя энергия в процессе смешения двух газов. Для этого представим себе, по Цейнеру, два газа сначала в пространствах, разделенных перегородкой, и пусть один газ в количестве G_1 кг занимает объем V_1 при давлении p_1 и температуре T_1 , другой так же занимает объем V_2 в количестве

G_2 кг при давлении p_2 и температуре T_2 . Выразим внутреннюю энергию первого газа, принимая во внимание линейную зависимость c_v от температур. Имеем:

$$G_1 dU = G_1 c_v dT.$$

Интегрируя, получаем:

$$G_1 U_1 = G_1 U_{01} + (c_1 T_1 + \frac{\alpha_1}{2} T_1^2) G_1,$$

где через c_1 и α_1 обозначены постоянные линейной зависимости c_v для первого газа. Так же для второго имеем:

$$G_2 U_2 = G_2 U_{02} + (c_2 T_2 + \frac{\alpha_2}{2} T_2^2) G_2.$$

В обоих уравнениях через U_{01} и U_{02} обозначены постоянные внутренней энергии. Сумма внутренних энергий даст

$$G_1 U_1 + G_2 U_2 = G_1 U_{01} + G_2 U_{02} + G_1 c_1 T_1 + G_2 c_2 T_2 + \\ + G_1 \frac{\alpha_1}{2} T_1^2 + G_2 \frac{\alpha_2}{2} T_2^2.$$

Представим себе далее, что перегородка, разделявшая объемы V_1 и V_2 , уничтожена и газы могут занять весь образовавшийся объем $V_1 + V_2$. При этом пусть никакого внешнего тепла не участвовало при процессе смешения. Так как и внешняя работа при этом отсутствует, то по уравнению для всякого процесса $dU = dQ - A p dv$ имеем: $dU = 0$, т.-е. внутренняя общая энергия осталась неизменной, а потому энергия образовавшейся смеси будет равна сумме энергий обоих газов до смешения. Называя постоянную внутренней энергии смеси через U_{03} , теплоемкость c_v смеси через $c_3 T_3 + \frac{1}{2} \alpha_3 T_3^2$ и температуру через T_3 , получим уравнение:

$$(G_1 + G_2) U = (G_1 + G_2) U_{03} + (c_3 T_3 + \frac{\alpha_3}{2} T_3^2) (G_1 + G_2) = \\ = G_1 U_1 + G_2 U_2 = \\ = G_1 U_{01} + G_2 U_{02} + G_1 (c_1 T_1 + \frac{\alpha_1}{2} T_1^2) + G_2 (c_2 T_2 + \frac{\alpha_2}{2} T_2^2).$$

Сравнивая постоянные члены и переменные, получим соотношения

$$(G_1 + G_2) U_{03} = G_1 U_{01} + G_2 U_{02}$$

$$(G_1 + G_2) (c_3 T_3 + \frac{\alpha_3}{2} T_3^2) = G_1 (c_1 T_1 + \frac{\alpha_1}{2} T_1^2) + G_2 (c_2 T_2 + \frac{\alpha_2}{2} T_2^2)$$

Первое дает:

$$U_{03} = \frac{G_1 U_{01} + G_2 U_{02}}{G_1 + G_2},$$

т.-е. постоянное внутренней энергии смеси определится аналогично характеристикам R , c_v , c_p . Из второго соотношения, если вставим величины c_3 и α_3 , равные соответственно:

$$\frac{G_1 c_1 + G_2 c_2}{G_1 + G_2} \quad \text{и} \quad \frac{G_1 \alpha_1 + G_2 \alpha_2}{G_1 + G_2},$$

определим температуру T_3 смеси, лучше всего путем постепенного приближения, например: пренебрегая сначала зависимостью теплоемкостей от температур и затем внося поправки. По T_3 определим и общее давление, зная массу смеси, объем, занимаемый ею, и ее постоянное R . Предположим теперь, что обе температуры T_1 и T_2 были одинаковы до смешения; тогда получим равенство:

$$(G_1 + G_2) (c_3 T_3 + \frac{\alpha_3}{2} T_3^2) = (G_1 c_1 + G_2 c_2) T_1 + (\frac{G_1 \alpha_1}{2} + \frac{G_2 \alpha_2}{2}) T_1^2$$

и, принимая во внимание выражения c_3 и α_3 через c_1 , c_2 и α_1 , α_2 , имеем $T_3 = T_1$, т.-е. температура после смешения останется той же, что и до смешения. В этом случае внутренняя энергия смеси выразится:

$$(G_1 + G_2) U = G_1 U_{01} + G_1 (c_1 T + \frac{\alpha_1}{2} T^2) + G_2 U_{02} + G_2 (c_2 T + \frac{\alpha_2}{2} T^2).$$

Это равенство выражает, что, если мы в объеме V при температуре T имеем смесь двух газов, разумеется, химически не взаимодействующих, то внутренняя энергия смеси вычисляется как сумма внутренних энергий составляющих смесь газов. Положение это легко распространяется и на смесь, составленную из нескольких газов. Процесс смешения, рассмотренный здесь, является процессом необратимым, как и вообще всякий процесс диффузии газов. Поэтому мы не можем говорить об энтропии так, как мы говорим о внутренней энергии.

Представим себе опять два объема V_1 и V_2 , разделенных перегородкой, и пусть в них находятся газы в количестве G_1 и G_2 при одной и той же температуре T и давлениях p_1 и p_2 . Энтропия

каждого отдельного газа вычисляется по формуле, данной выше и мы имеем на 1 кг первого газа

$$S_{11} = c_1 \ln \left[T \left(\frac{V_1}{G_1} \right)^{\kappa_1 - 1} e^{\frac{\alpha T}{c_1}} \right] + S_{01},$$

где через S_{01} обозначено постоянное энтропии для первого газа. Подобным же образом найдем выражение энтропии и для второго газа. Уничтожение перегородки ведет к диффузии каждого газа, распространяющегося теперь на объем $V_1 + V_2$. Температура, как мы видели, останется та же. Но что можно сказать теперь после смешения газов об энтропии смеси? Если бы был, положим, один первый газ сначала в объеме V_1 , а потом он распространялся бы и на объем V_2 , где не было бы второго газа, то, как мы знаем для совершенных газов, температура после наступления равновесия осталась бы та же T , и, следовательно, энтропия приняла бы теперь значение

$$S_{12} = c_1 \ln \left[T \left(\frac{V_1 + V_2}{G_1} \right)^{\kappa_1 - 1} e^{\frac{\alpha T}{c_1}} \right] + S_{01},$$

где $\frac{V_1 + V_2}{G_1}$ будет теперь удельным объемом. Величина эта теперь больше, чем прежде, и, следовательно, энтропия увеличилась, что и нужно было ожидать по общему соображению об энтропии изолированной системы, совершающей естественный процесс. Точно такое же соотношение мы получили бы и для второго газа, если бы он один распространился на объем $V_1 + V_2$. Следовательно, когда газы были разъединены, то общая энтропия равнялась

$$G_1 S_{11} + G_2 S_{21}.$$

Если бы каждый диффундировал в объем $V_1 + V_2$ независимо от другого, то энтропия увеличилась бы на величину

$$G_1 (S_{12} - S_{11}) + G_2 (S_{22} - S_{21}).$$

Поэтому, если мы предположим, что энтропия диффундирующего газа увеличивается на одну и ту же величину независимо от другого газа, мы получим энтропию после смешения:

$G_1 S_{11} + G_2 S_{21} + G_1 (S_{12} - S_{11}) + G_2 (S_{22} - S_{21}) = G_1 S_{12} + G_2 S_{22}$
и мы получаем положение: если два или несколько газов, имеющих одну температуру T , смешиваются, то

энтропия смеси равняется сумме энтропий отдельных газов, вычисленных в предположении, что каждый газ занимает независимо от другого объем смеси при температуре T . Однако это положение получилось только тогда, когда мы ввели гипотезу о независимости изменения энтропии каждого диффундирующего газа; между тем это положение принимают иногда, как нечто само собою понятное. Гипотезу о независимости изменения энтропий диффундирующих газов можно формулировать и так: когда два или несколько газов диффундируют в одно пространство, увеличение энтропии равно сумме увеличений, вычисленных для каждого газа так, как если бы он один диффундировал в это пространство; при этом предполагается одинаковая температура для всех газов (Пуанкаре).

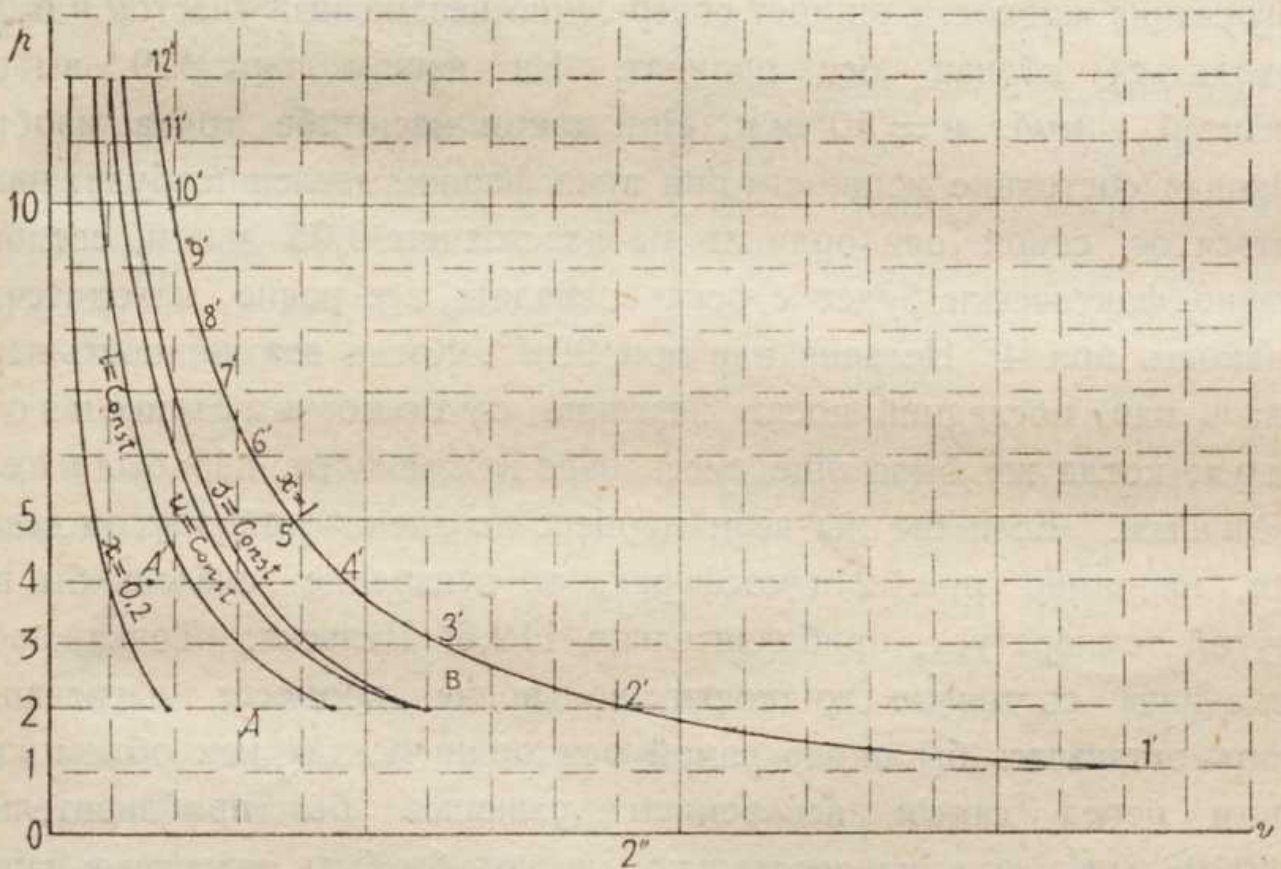
Нужно сделать опять общее замечание, что все выводы относительно газовых смесей связаны с основным характеристическим уравнением и теряют свою силу, когда теряет силу само уравнение. Это последнее, как мы видели, является лишь приближением к действительности — тем большим, чем дальше газ находится от области ожигения. Вблизи этой области газ по свойствам своим приближается к пару, и нам нужно теперь перейти к изучению с термодинамической стороны свойств паров и особенно важных для машиностроения паров воды.

ГЛАВА VI.

О ПАРАХ ВОДЫ. ПАРЫ НАСЫЩЕННЫЕ.

Рассмотрим процесс парообразования. Мы предполагаем имеющимся у нас в цилиндре под поршнем 1 кг жидкости — в нашем случае воды. Поршень вплотную подходит к жидкости и на него имеется внешнее давление p .

В системе p, v (черт. 19) определенная точка 1 будет изображать состояние жидкости. Предположим, что сообщается жид-



Черт. 19.

кости некоторое количество тепла, а давление остается постоянным. Тогда жидкость будет расширяться — и изображающая точка опишет небольшой участок прямой, параллельной оси абсцисс. Если нагревание продолжается, то наступает испарение, т.-е. жидкость будет переходить в парообразное состояние, и под поршнем будет уже

смесь пара и жидкости. Давление предполагается у нас постоянным, следовательно изображающая точка будет описывать прямую. При этом, как только начался переход жидкости в пар, температура будет оставаться постоянной, между тем как раньше, когда была только одна жидкость, температура при нагревании увеличивалась. Возьмем, например, воду при 0° Цельсия и предположим давление на поршень равным 1 кг/см^2 . Тогда температура жидкости при нагревании будет сначала увеличиваться, пока не дойдет до $99,1^{\circ}$ Цельсия. Объем жидкости увеличится (приблизительно) на 4% своей начальной величины. Далее, при продолжающемся сообщении тепла, температура не будет увеличиваться, но жидкость будет переходить в пар, объем же смеси будет быстро увеличиваться, и когда вся жидкость перейдет в пар, под поршнем вместо одного литра в начале процесса нагревания будет $1,72$ кубических метра. Из этих цифр видно, что, если масштаб объемов в системе p, v не велик, то изображающая точка 1 за все время нагревания жидкости опишет совершенно незаметный участок и будет находиться вблизи оси ординат. На нашем черт. 19 выбран масштаб $1 \text{ куб. м} = 50 \text{ мм}$. При таком масштабе точка, изображающая состояние жидкости при атмосферном давлении, будет находиться от самой оси ординат на расстоянии $0,05 \text{ мм}$ и, следовательно, фактически будет с осью совпадать, все равно, находится ли жидкость при 4° Цельсия или при $99,1^{\circ}$. Когда вся жидкость перешла в пар, последний носит название сухого насыщенного пара; когда же была еще смесь пара и жидкости, пар был насыщенным. Если бы мы вели процесс испарения при другом давлении, например при 2 атмосферах, то испарение началось бы при другой температуре, приблизительно $119,6^{\circ}$ Цельсия. Точка, изображающая состояние жидкости во время процесса нагревания, опять оставалась бы около самой оси ординат, так как объем жидкости перед самым испарением равнялся бы приблизительно $0,00106 \text{ куб. м}$ и, следовательно, не мог бы быть отмечен в нашем масштабе. Затем за процесс испарения, во время которого при остающемся постоянном давлении и температура остается постоянной, изображающая точка опишет опять прямую, параллельную оси абсцисс и покажет объем $0,9 \text{ куб. м}$, когда вся жидкость испарится. Подобным же образом будет изображаться процесс испарения при любом постоянном давлении. Итак процесс испарения при постоянном давлении вместе с тем происходит и при постоян-

ной температуре, и всякому определенному давлению соответствует своя определенная температура и свой определенный объем сухого насыщенного пара, т.-е. объем пара в тот момент, когда вся единица массы жидкости испарилась. Если мы, изобразив в системе p, v объемы сухого насыщенного пара при различных давлениях, соединим изображающие точки кривой, то получим так называемую кривую сухого насыщенного пара или, как ее называют еще, верхнюю пограничную кривую. Если бы мы соединили изображающие точки для начала процесса испарения, то получили бы кривую жидкости в начале процесса испарения или нижнюю пограничную кривую. Но в масштабе нашего чертежа она совпадает с осью ординат и, следовательно, нужен крупный масштаб, чтобы ее действительно изобразить.

Следующая табличка по Бантлину дает понятие об этой кривой: здесь p — давление в килограммах на квадратный метр, σ — объем жидкости в кубических метрах и t° — температура по Цельсию. Из таблички видно, что кривая σ будет отходить несколько от оси ординат по мере увеличения давления и температуры.

Кривая верхняя пограничная идет, наоборот, приближаясь к оси ординат по мере увеличения давления и температуры. Итак, пока пар остается насыщенным — сухим или в присутствии жидкости,

определенной температуре соответствует определенное давление, и в каждом справочнике можно найти таблицы для водяных паров и по давлению найти температуру, или наоборот.

Следовательно, основным свойством насыщенного пара является то, что для пара насыщенного давление есть функция только температуры, $p = f(T)$, тогда как в газе $p = f(T, v)$. Но если мы, имея единицу веса сухого насыщенного пара при каком-нибудь давлении, будем при том же давлении продолжать нагревание, то пар, расширяясь, будет менять свою температуру: она будет повышаться. Такой пар будет называться перегретым. Объем его будет больше, чем объем сухого насыщенного пара при том же

t°	p	σ
220	236 200	0,00119
200	158 340	0,00116
180	102 150	0,00113
160	62 986	0,00110
140	36 835	0,00108
120	20 242	0,00106
100	10 333	0,00104
80	4 827	0,00103

давлении, и температура выше. Такой пар по своим свойствам будет приближаться к газам — и тем больше, чем дальше, при данном давлении, температура отстоит от температуры сухого насыщенного пара. Все газы суть собственно перегретые пары, находящиеся при обычных условиях далеко от верхней пограничной кривой. Процесс испарения обратим: можно жидкость нагреванием при постоянном давлении обратить в сухой насыщенный пар и, обратно, отнятием тепла можно пар перевести в жидкость. Верхняя пограничная кривая отделяет в системе p, v область насыщенного пара перегретого, так же как нижняя пограничная кривая отделяет область жидкости от области насыщенного пара. Но в масштабе нашем эта область жидкости отсутствует, и нижняя пограничная кривая сливается с осью ординат. Однако мы видели из таблички объемов жидкости, что нижняя пограничная кривая должна удаляться от оси ординат по мере увеличения давления и соответственно температуры, верхняя же приближается постепенно к оси ординат. Можно, следовательно, ожидать встречи этих кривых, и мы увидим далее, что встреча имеет место при определенной температуре и соответственном давлении. Таким образом область насыщенного пара явится ограниченной и вверху в системе p, v . Температура, соответствующая встрече пограничных кривых, называется критической температурой. Далее выяснится смысл этого названия. Пока же мы остановимся на изучении свойств насыщенных паров и в частности паров воды. Собственно простой функциональной зависимости между давлением и температурой насыщенного пара не имеется, приходится довольствоваться таблицами. Посмотрим, как выразится объем единицы веса жидкости и пара, когда имеется пар в присутствии жидкости, т.-е. насыщенный пар. Пусть точка A изображает состояние смеси пара и жидкости, когда имеется в единице веса смеси уже x килограммов пара. Разумеется, x число дробное. Тогда жидкости останется $(1 - x)$ кг и, следовательно, объем, занимаемый ею, будет $\sigma_2(1 - x)$. Пусть объем сухого насыщенного пара при давлении соответственном A — в нашем случае 2 атмосферы — будет s_2 . Это будет объем единицы веса сухого насыщенного пара; объем же x единиц выразится числом xs_2 , и, следовательно, полный объем, изображаемый точкой A , выразится

$$v_A = \sigma_2(1 - x) + xs_2.$$

Назовем, по Цейнеру, разницу $s_2 - \sigma_2$ через u_2 , тогда имеем:

$$v_A = \sigma_2 + xu_2.$$

Дробное число x называется степенью паросодержания. Мы имеем, следовательно, выражение объема единицы веса:

$$v = xu + \sigma.$$

На нашем чертеже кривая σ совпадает с осью ординат, и величина σ не получает изображения. Из выражения удельного объема следует

$$(v - \sigma) : u = x : 1,$$

откуда следует, что участок прямой постоянного давления через A , взятый между кривой σ и верхней пограничной кривой, делится точкой A в отношении $x : 1$. Поэтому на нашем чертеже, где

$$2 - A = v - \sigma,$$

x определится из равенства

$$x = \frac{2 - A}{2 - 2'}.$$

Верхняя пограничная кривая будет иметь везде $x = 1$, нижняя $x = 0$. Если дано паросодержание смеси и температура, то можно нанести на плоскости p, v точку, изображающую состояние смеси. По температуре найдем в таблицах водяных паров соответствующее давление и, следовательно, можем провести прямую данного постоянного давления. Отрезок этой прямой между двумя пограничными кривыми делим точкой на две части так, чтобы отрезок от нижней пограничной кривой до точки относился ко всему отрезку, как $x : 1$. Точка деления и будет изображающей точкой. Точно так же, если бы нам дана была величина удельного объема смеси и паросодержание, мы могли бы опять определить изображающую точку: действительно, по v и x , пренебрегши сначала σ , находим u ; по величине u определим в таблицах давление и температуру и далее наносим точку, как прежде.

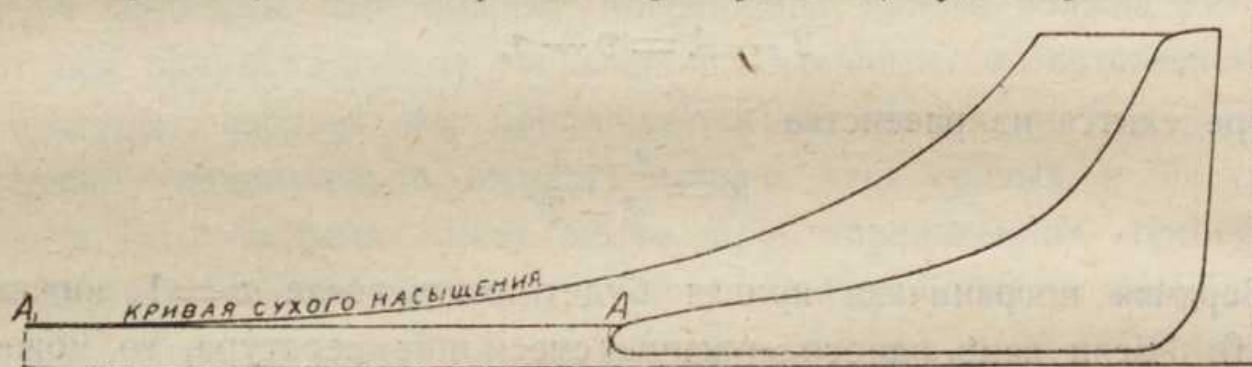
Можно, разумеется, поправиться на величину σ , но она настолько мала, что в обычных задачах мало влияет на результат. Так же определяется изображающая точка по данным давлению и объему или, что все равно, температуре и объему: здесь определяем x по данной величине объема и данному давлению или температуре. Но в практических задачах обыкновенно имеем не единицу веса, а G единиц.

Тогда, разумеется, удельный объем нужно помножить на G , чтобы получить видимый объем, т.-е.

$$V = Gxu + G\sigma.$$

Предположим, например, что желательно линию расширения пара в паровой машине сравнить с линией сухого насыщенного пара и таким образом узнать, как меняется паросодержание во время расширения. Сравнить можно или переносом линии расширения на p, v , где имеется линия сухого насыщенного пара для единицы веса, или, наоборот, построением в самой диаграмме линии сухого насыщенного пара. Последний прием рассмотрим подробнее.

Пусть имеется диаграмма паровой машины (черт. 20), имеются также данные относительно самой машины, т.-е. объем, описываемый поршнем, объем мертвого пространства, куда поршень не захо-



Черт. 20.

дит, расход пара в единицу времени и число оборотов машины. По расходу пара и числу оборотов определяем расход на одну диаграмму. Пусть он будет G ; по объему, описываемому поршнем, и объему мертвого пространства и по длине диаграммы определяем как масштаб объемов на диаграмме, так и начало счета объемов, т.-е. ось ординат. Пусть объем, занимаемый паром в конце расширения, т.-е. в точке A , будет V куб. м, а количество пара, в нем заключенного, G , тогда удельный объем выразится:

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

Имеем давление, соответствующее A и равное, положим, p по масштабу давлений. Находим по таблицам объем сухого насыщенного пара при этом давлении, т.-е. $u + \sigma$. Объем V выражается на диаграмме a миллиметрами, а сухого насыщенного пара пусть b миллиметрами; тогда имеем соотношение:

$$\frac{G(u + \sigma)}{V} = \frac{b}{a},$$

откуда

$$b = \frac{G(u + \sigma)}{V} a = \frac{u + \sigma}{v}.$$

Получаем, таким образом, точку A_1 сухого насыщенного пара и строим кривую сухого насыщенного пара, находя по таблицам для различных p соответственные $u + \sigma$ и зная по величине b масштаб для $u + \sigma$. Далее можно построить кривую изменения паросодержания на линии расширения. Чертеж и пример взяты из лаборатории проф. Л. П. Смирнова. Мы видим по приведенным примерам, что состояние насыщенного пара определяется, если даны параметры v и T или v и p , но, в отличие от газов, совсем не определяется, если даны p и T , при чем нельзя в этом случае задаться произвольно и p и T , так как один параметр вполне уже определяет другой.

Рассмотрим теперь процесс парообразования с термодинамической точки зрения и остановимся на процессе с постоянным давлением. Как было сказано, во все время процесса парообразования при постоянном давлении температура остается постоянной; изотерма в насыщенном паре совпадает с линией постоянного давления, между тем тепло сообщается. Это тепло носит в физике название скрытого тепла парообразования. Но с таким же правом можно было бы назвать и тепло изотермического процесса в газе также скрытым теплом. Однако имеется существенная разница. Пусть имеем процесс парообразования по линии $2 - A - 2'$ (черт. 19). Здесь прежде всего мы видим работу пара, представленную площадью $0 - 2 - 2' - 2'' - 0$. В калориях эта работа выражается числом $Ap(v - \sigma)$, что равняется Apu (у нас не имеется σ , на нашем чертеже не представляемой). Назовем все скрытое тепло, поступившее на процесс $2 - A - 2'$ парообразования, через r и вычтем из этого тепла то, что явно сказывается в работе, получим разность

$$r - Apu.$$

Если бы эта разность равнялась нулю, то можно было бы сказать, что все тепло r выразится во внешней работе, так же как и в изотермическом процессе с газом. Тогда и в паре отсутствовала бы работа дисгрегации, и внутренняя энергия была бы функцией только температуры. Но этого в действительности нет. Наоборот, для парообразования при 2 атмосферах (т.-е. 2 кг/см^2) имеем значения: $r = 526,8$ и $Apu = 42,14$ в калориях. Следовательно, только незначительная часть r идет на внешнюю работу.

Остальная идет на работу дисгрегации и внешним образом не обнаруживается. Эта часть носит название внутреннего скрытого тепла и обозначается, по Цейнеру, через ρ , так что имеем равенство:

$$r = \rho + A_{\text{пр}}.$$

Все величины, входящие сюда (кроме, разумеется, A), являются функциями температуры и даются обычно в таблицах паров, так что по данному давлению всегда могут быть найдены.

Теперь мы можем найти разность внутренних энергий между двумя какими-нибудь состояниями пара. Пусть ищется разность внутренних энергий между состояниями пара, изображенными точками A_1 и A . Общее положение внутренней энергии гласит, что разность внутренних энергий определяется начальным и конечным состояниями тела. Поэтому мы можем написать, обозначая через U внутреннюю энергию:

$$U_{A_1} - U_A = U_{A_1} - U_4 + U_4 - U_2 + U_2 - U_A;$$

здесь U_4 — внутренняя энергия единицы веса в точке 4 нижней пограничной кривой, т.-е. кривой жидкости. Подобное же значение имеет U_2 . Но если мы спросим о разности внутренних энергий для состояний A_1 и 4, то мы можем сказать, согласно приведенным выше рассуждениям, что внутренняя энергия в точке 4' возросла сравнительно с энергией точки 4 на величину, равную на единицу веса образовавшегося пара внутренней теплоте испарения, т.-е. ρ_4 . Но у нас в состоянии A_1 имеется пара x_4 кг, если через x_4 назовем паросодержание в точке A_1 ; следовательно:

$$U_{A_1} - U_4 = \rho_4 x_4.$$

Точно так же имеем:

$$U_A - U_2 = \rho_2 x_2.$$

Следовательно:

$$U_{A_1} - U_A = \rho_4 x_4 - \rho_2 x_2 + U_4 - U_2.$$

Если назовем, по Цейнеру, через q_2 количество тепла, которое нужно сообщить единице веса жидкости, чтобы нагреть ее с 0° Цельсия до температуры, соответствующей точке 2, т.-е. началу испарения, то имеем:

$$q_2 = \int_{0^\circ}^{t_2} c dt,$$

где c — теплоемкость жидкости, являющаяся функцией температуры. По сказанному выше мы должны, следовательно, представить, что имелась в цилиндре под давлением 2 атмосфер жидкость при 0° , и ее нагревают до температуры испарения. При этом жидкость увеличивается в объеме, но, как мы видели, это увеличение очень мало, и, следовательно, соответственная внешняя работа может не приниматься в расчет, а потому все количество q_2 можно считать идущим на повышение внутренней энергии. Тогда мы можем написать:

$$U_4 - U_2 = q_4 - q_2,$$

(пренебрегая изменением U жидкости при сжатии) и, следовательно, имеем:

$$U_{A_1} - U_A = q_4 - q_2 + x_4 p_4 - x_2 p_2.$$

Величины q находятся также в таблицах паров. Итак, каким бы процессом мы ни переходили из A в A_1 — внутренняя энергия изменится на найденную величину.

Если состояния A и A_1 бесконечно-близки, то, переходя к дифференциалам, получим:

$$dU = d(q + xp).$$

Таково выражение бесконечно-малого изменения внутренней энергии насыщенного пара, т.-е. смеси пара и жидкости. Теперь можно написать уравнение эквивалентности:

$$dQ = dU + A p dv.$$

В нашем случае это будет:

$$dQ = d(q + xp) + A p d(xu + \sigma).$$

Но изменением σ пренебрегаем, и потому

$$dQ = d(q + xp) + A p d(xu).$$

Применим теперь это уравнение к случаю изотермического процесса. Тогда $dq = 0$, так как q есть функция температуры, $d(xp) = p dx$ по тому же самому, также $A p d(xu) = A p u dx$, и мы получим:

$$dQ = p dx + A p u dx = r dx.$$

Это можно было и прямо написать. Но, с другой стороны, для всякого тела имеем уравнение:

$$dQ = c_v dT + \frac{A T dv}{\frac{\partial T}{\partial p}},$$

при $T = \text{const.}$

$$dQ = \frac{ATdv}{\frac{\partial T}{\partial p}}.$$

Для насыщенного пара T есть функция только p , поэтому

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{dT}{dp}; \text{ далее } dv = udx$$

и, следовательно,

$$dQ = \frac{ATudx}{\frac{dT}{dp}}.$$

Сравнивая оба выражения dQ , получим:

$$r = \frac{ATu}{\frac{dT}{dp}}.$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона для насыщенного пара. Оно дает возможность вычислять u . Опытом определяются величины r и p , в зависимости от T (или r и T в зависимости от p), но трудно определить u , т.-е. то превышение объема пара над объемом жидкости, когда последние следы жидкости испарятся. Уравнение Клапейрона дает возможность избежать этой трудности. В то же время мы можем, воспользовавшись им, вывести выражение энтропии насыщенного пара. Имеем:

$$\begin{aligned} dQ &= d(q + xp) + A p d(xu) = d(q + xp) + A d(xup) - Aux dp = \\ &= dq + d(xp + Axpu) - Aux dp = dq + d(rx) - Aux dp. \end{aligned}$$

Получаем dS , разделивши dQ на T :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dq}{T} + \frac{d(rx)}{T} - \frac{Aux dp}{T}.$$

Это выражение для dS может быть также написано:

$$dS = \frac{dq}{T} + \frac{d(rx)}{T} - \frac{rx dT}{T^2} + \frac{rx dT}{T^2} - \frac{Aux dp}{T},$$

Но по уравнению Клапейрона имеем:

$$\frac{rdT}{T} = Aux dp,$$

Следовательно, последние два члена в выражении dS сократятся, и потому получим:

$$dS = \frac{dq}{T} + \frac{d(rx)}{T} - \frac{rx dT}{T^2} = \frac{dq}{T} + d\left(\frac{rx}{T}\right).$$

Назовем $\frac{dq}{T}$ через $d\tau$, так что τ определится равенством:

$$\tau = \int \frac{dq}{T}.$$

Тогда выражение dS получится в виде:

$$dS = d\left(\tau + \frac{rx}{T}\right).$$

Для воды величина τ может быть грубо принята

$$\tau = \int \frac{cdT}{T} = \ln \frac{T}{T_0},$$

если принять $c = 1$.

Более точно $c = 0,9883 - 0,000\,1037\,t + 0,000\,002\,073\,t^2$ согласно опытам Диетеричи. Здесь t — температура по Цельсию.

Тогда имеем:

$$\tau = 1,18111 \ln \frac{T}{T_0} - 0,0012356 (T - T_0) + 0,000001037 (T^2 - T_0^2).$$

Таким образом выражение энтропии будет:

$$S = \tau + \frac{xr}{T} + S_0$$

или же

$$S - S_0 = \tau - \tau_0 + \frac{xr}{T} - \frac{x_0 r_0}{T_0}.$$

Выражение внутренней энергии и энтропии дает нам возможность построить изображения в системе p, v двух процессов: изодинамического и адиабатического.

В совершенных газах процесс постоянной внутренней энергии совпадает с изотермой, в насыщенных парах этого не будет. Уравнение изодинамы получится:

$$q + xr = \text{const.} = q_0 + x_0 r_0.$$

Задаемся начальной точкой, т.-е. давлением и паросодержанием; тогда находим по давлению величины q_0 и r_0 , а следовательно и величину $q_0 + x_0 r_0$. Далее, задаваясь различными давлениями и находя для них соответственные q и r , вычисляем по уравнению x и таким путем находим последовательно точки кривой для

различных давлений. Задавшись, например, начальным давлением 2 атмосферы и паросодержанием $x = 2/3$ (черт. 9), имеем начальную точку B изодинамы и находим далее, как сказано, величины x для давлений 3, 4 и т. д. атмосфер. Непосредственные вычисления указывают, что x будет постепенно, хотя и медленно, уменьшаться и изодинама будет приближаться к нижней пограничной кривой. Таким образом можно сказать, что сжатие по изодинаме в этом случае ведет к конденсации пара, а расширение по ней — к испарению. Мы можем выразить паросодержание x через начальные данные для любого давления из уравнения изодинамы. Имеем:

$$x - x_0 = \frac{q_0 - q + x_0(p_0 - p)}{p}.$$

Рассмотрим какую-нибудь изодинаму сжатия. Наибольшее значение $x_0 = 1$. Предположим начальное давление, равное атмосферному. Из таблиц непосредственно убеждаемся, что при возрастании давления q увеличивается и, следовательно, разность $q_0 - q$ будет отрицательной. Величина p , наоборот, с возрастанием давлений уменьшается и, следовательно, $p_0 - p$ будет положительной величиной; всегда, однако, имеем по абсолютной величине разность $q_0 - q$ большей разности $p_0 - p$. Отсюда видно, что даже при $x_0 = 1$ числитель выражения $x - x_0$ будет отрицательным, т. е. при сжатии по изодинаме вообще будет происходить конденсация, а при расширении — испарение. Если при расширении по изодинаме начальное значение x_0 достаточно велико, то пар может стать сухим насыщенным и далее — перегретым. Давление, при котором пар, расширяясь по изодинаме, становится сухим насыщенным, определится из соотношения:

$$q + p = q_0 + x_0 p_0.$$

Тепло, участвующее в изодинамическом процессе, все выражается внешней работой, как это следует из уравнения эквивалентности:

$$dQ = dU + A p d(xu);$$

при $dU = 0$

$$dQ = A p d(xu).$$

Следовательно, для определения тепла в этом процессе можно вычислить площадь внешней работы между кривой изодинамы, крайними ординатами и осью абсцисс. Можем заметить, вычертив несколько изодинам в системе p, v , что эти кривые близки к p

сторонним гиперболам, и, следовательно, за первое приближение можно принять уравнение $pv = \text{const}$.

Выражение внутренней энергии насыщенного пара позволяет нам решить вопрос о том, что сделается с паром, расширяющимся с внезапным падением давления. Этот вопрос разобран был для газов перед тем, как излагалась идея машины Линде для ожижения воздуха.

Пусть (черт. 17) из пространства, где давление пара p_1 и удельный объем v_1 , он вытекает медленно через клапан A в пространство с давлением p_2 и удельным объемом v_2 . Процесс идет без участия внешнего тепла. Тогда опять имеем уравнение:

$$U_2 - U_1 + A(p_2 v_2 - p_1 v_1) = 0.$$

Пренебрегая величинами σ_2 и σ_1 или, точнее, разностью $Ap_2 \sigma_2 - Ap_1 \sigma_1$, мы можем написать:

$$q_2 + x_2 p_2 - q_1 - x_1 p_1 + Ap_2 x_2 u_2 - Ap_1 x_1 u_1 = 0$$

или

$$q_2 + x_2 r_2 = q_1 + x_1 r_1.$$

Это равенство может быть написано в форме:

$$(x_2 - x_1) r_2 = q_1 - q_2 + x_1 (r_1 - r_2).$$

Откуда

$$x_2 - x_1 = \frac{q_1 - q_2 + x_1 (r_1 - r_2)}{r_2}.$$

Так как $p_1 > p_2$, то по таблицам имеем $q_1 - q_2 > 0$, разность $r_1 - r_2 < 0$, но всегда по абсолютной величине разность $q_1 - q_2$ больше $r_1 - r_2$. Отсюда следует, что $x_2 > x_1$, т.-е. пар, вытекая через клапан с падением давления, высушивается, и если до выхода он был сухим насыщенным, то после выхода будет уже перегретым.

Рассмотрим еще, как изменится энтропия в этом процессе истечения. Уравнение

$$q_2 + x_2 r_2 = q_1 + x_1 r_1$$

может быть написано в дифференциальной форме:

$$d(q + rx) = 0.$$

Разделив обе части на T , получим:

$$\frac{dq}{T} + \frac{d(rx)}{T} = 0.$$

Это может быть написано:

$$\frac{dq}{T} + d\left(\frac{rx}{T}\right) + \frac{rxdT}{T^2} = 0.$$

Но сумма первых двух членов левой части равенства есть dS , т.-е. дифференциал энтропии, и следовательно:

$$dS = -\frac{rxdT}{T^2}.$$

Все величины, входящие во вторую часть этого равенства — положительны за исключением dT , которое отрицательно, так как $T_2 < T_1$, отсюда выходит

$$dS > 0, \text{ т.-е. } S_2 > S_1.$$

Энтропия в этом процессе увеличивается, как и должно быть, так как этот процесс является необратимым и система изолирована от внешней среды. Рассмотренный процесс является собственно уже адиабатическим, так как система не воспринимает тепла от внешней среды, но адиабатическим необратимым. Мы видели раньше, что условие возможности процесса выражалось:

$$dQ \leq TdS.$$

Знак равенства имеет непременно место при обратимом процессе, следовательно для необратимого адиабатического процесса имеем вообще:

$$0 < TdS \text{ или } dS > 0,$$

что мы и получили.

Обратимся теперь к обратимому адиабатическому процессу; в этом случае

$$dS = 0, \quad S = \text{const.},$$

т.-е.

$$\tau + \frac{xr}{T} = \tau_0 + \frac{x_0 r_0}{T_0}.$$

В такой форме получается здесь уравнение адиабаты.

Задаемся опять начальным давлением и объемом, т.-е. паросодержанием, и далее находим по уравнению для какого-нибудь другого давления паросодержание, т.-е. объем. Если бы мы задались, например, опять начальной точкой B (черт. 19), лежащей на линии 2 атмосфер с паросодержанием $\frac{2}{3}$, и стали строить адиабату сжатия, то увидели бы, что она близится к линии верхней пограничной, и уже при давлении, приблизительно, 10 атмосфер паро-

содержание возрастет до 0,7. Из этого следует, что адиабатическое сжатие в этих условиях ведет к высушиванию пара, а расширение — к конденсации. Но если бы начальной точкой адиабатического сжатия была точка тоже на линии 2 атмосфер, но с паросодержанием равным $1/3$, то мы бы увидели, что в этом случае адиабата близилась бы к нижней пограничной кривой, и сжатие, следовательно, вело бы к конденсации, а расширение — к испарению. При малом начальном паросодержании возможно весь пар обратить в воду адиабатическим сжатием. Тогда мы имели бы $x = 0$, и уравнение дало бы

$$\tau = \tau_0 + \frac{x_0 r_0}{T_0}.$$

Например, при $x_0 = 0,1$ и $p_0 = 2$ атм., полная конденсация получилась бы при сжатии приблизительно в 9 атмосфер. Обратный пример, когда при достаточно большом x_0 сжатием требуется получить сухой насыщенный пар, решался бы уравнением

$$\tau + \frac{r}{T} = \tau_0 + \frac{x_0 r_0}{T_0}.$$

Подбором по таблицам значений τ и $\frac{r}{T}$, удовлетворяющих этому равенству, находим соответственное давление и, следовательно, точку верхней пограничной кривой, где адиабата ее пересечет и пар будет сухим насыщенным. Дальнейшее сжатие по этой адиабате будет совершаться в области перегретого пара и требует, разумеется, особого рассмотрения. Таким образом мы видим, что адиабатическое сжатие может вести к испарению и к конденсации, смотря по начальному паросодержанию. Что касается внешней работы в адиабатическом процессе, то она, как известно вообще, выражается изменением внутренней энергии. Следовательно, если дано начальное давление и начальное паросодержание и дано конечное давление процесса, то находим, как сказано, конечное паросодержание и высчитываем далее изменение внутренней энергии по формуле

$$AL = -(q_2 + p_2 x_2 - q_1 - p_1 x_1).$$

Полученная величина дает внешнюю работу в калориях. Например, для адиабаты, проведенной через точку В (черт. 19) на линии 2 атмосфер с паросодержанием $2/3$, имеем приблизительно $q_1 + p_1 x_1 = 443$ калории, и если сжатие идет до 10 атмосфер,

то $q_2 = p_2 x_2 = 487$ калорий. Работа на единицу веса будет, следовательно, — 44 калории. При расширении по этой адиабате между теми же давлениями получим обратно работу + 44 калории.

Рассмотрим еще один пример необратимого адиабатического процесса. Предположим, что в цилиндре под поршнем имеется 1 кг насыщенного пара под давлением p_1 и с паросодержанием x_1 , и пусть внешнее давление внезапно уменьшилось до величины p_2 и остается постоянным. Принимается, что система не подлежит никакому тепловому воздействию со стороны внешней среды. Тогда масса под поршнем придет в движение, появится ее внешняя кинетическая энергия, и для какого-нибудь момента может быть написано уравнение эквивалентности:

$$0 = U - U_1 + AW + Ap_2(v - v_1),$$

где W — приращение внешней кинетической энергии.

Предположим, что масса под поршнем расширяется до давления p_2 , и можно пренебречь колебаниями около нового положения равновесия; тогда имеем:

$$0 = U_2 - U_1 + Ap_2(v_2 - v_1) = q_2 + p_2 x_2 - q_1 - p_1 x_1 + \\ + Ap_2(x_2 u_2 - x_1 u_1).$$

Отсюда получим:

$$q_2 + p_2 x_2 = q_1 + p_1 x_1 + Ap_2 x_1 u_1$$

или

$$q_2 + p_2 x_2 = q_1 + x_1 p_1 + Ax_1 u_1 (p_2 - p_1).$$

Нетрудно убедиться и на этом частном примере, что энтропия возрастает. Действительно, переходя к дифференциалам, имеем:

$$d(q + xr) = Ax_1 u_1 dp.$$

По разделении на T получим:

$$\frac{dq}{T} + d\left(\frac{xr}{T}\right) + \frac{rx dT}{T^2} = \frac{Ax_1 u_1 dp}{T}.$$

Принимая во внимание соотношение Клапейрона, можем написать:

$$\frac{dq}{T} + d\left(\frac{xr}{T}\right) + \frac{Ax_1 u_1 dp}{T} = \frac{Ax_1 u_1 dp}{T},$$

откуда:

$$dS = \frac{Adp}{T} (x_1 u_1 - xu) = \frac{Adp}{T} (v_1 - v).$$

Здесь $dp < 0$, так как пар расширяется; на том же основании $v_1 - v < 0$ и, следовательно:

$$dS > 0 \quad \text{и} \quad S_2 > S_1.$$

Но здесь уже нельзя сказать, что пар непременно будет высушиваться. Например, пусть $p_1 = 10$ атм., $x_1 = 1$, а $p_2 = 1$ атм.; тогда получим по вышеприведенному соотношению приблизительное паросодержание в конце расширения $x_2 = 0,97$, т.-е. произойдет частичная конденсация. Но предположим, что начальное давление также 10 атм.; паросодержание же $x_1 = 0$, т.-е. мы имеем воду при температуре 179° Цельсия и давлении 10 атм. Тогда уравнение процесса напишется:

$$q_2 + x_2 r_2 = q,$$

и если опять $p_2 = 1$ атм., то отсюда получим паросодержание в конце процесса $x_2 = 0,152$ и, следовательно, значительное испарение. При этом объем единицы веса вместо начального, равного σ , т.-е. 0,001 куб. м, будет уже равен 0,26 куб. м, т.-е. возрастет в 260 раз, и получится на каждую единицу веса внешняя работа в 2600 килограммометров.

Этот пример указывает, что весьма опасно в резервуаре, наполненном водой при высоком давлении и температуре, быстро открывать запорные клапаны и тем внезапно понижать давление. Если мы сравним в этом же примере энтропии в начале и конце процесса, то будем иметь энтропию в начале равной τ_1 для 10 атмосфер (произвольное постоянное отбрасываем, так как имеется в виду сравнение). Энтропия же в конце будет выражаться:

$$S_2 = \tau_2 + \frac{x_2 r_2}{T}.$$

Для 10 атм. $\tau_1 = 0,51 \frac{\text{калорий}}{\text{градус}}$, для 1 атм. $\tau_2 = 0,31$, $\frac{r_2}{T_2} = 1,45$, следовательно:

$$S_2 = 0,53 \frac{\text{калорий}}{\text{градус}}.$$

Произошло, как и нужно было ожидать, увеличение энтропии, хотя и небольшое. В обратимом адиабатическом процессе энтропия осталась бы постоянной.

Рассмотренные случаи необратимых процессов принадлежат к числу тех, в которых тело из конечного состояния можно перевести обратно в начальное процессом обратимым: так, расширившийся

пар можно медленным сжатием перевести в начальное состояние, поэтому к таким случаям непосредственно применим принцип Клаузиуса, выражающийся неравенством:

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0,$$

как об этом было сказано раньше, а следовательно и общая теорема о возрастании энтропии в изолированной среде, и вычисления для таких частных случаев только наглядно показывают применимость этой теоремы.

Обратимся теперь к рассмотрению других процессов с насыщенным паром. Процесс при постоянном объеме характеризуется уравнением

$$v = xu + \sigma = \text{const.}$$

Если пренебречь σ , то получаем соотношение:

$$xu = x_0 u_0.$$

По данному начальному объему и начальному давлению определяем паросодержание x_0 , так как по данному давлению определим u_0 согласно таблицам.

Затем, задаваясь давлениями и находя по таблицам величины u , определяем соответственные значения паросодержания. Что же касается тепла в этом процессе, то оно дается уравнением:

$$Q = q + px - q_0 - p_0 x_0,$$

так как внешняя работа здесь отсутствует. Взгляд на изображение верхней пограничной кривой в координатах p, v , убеждает нас непосредственно, что процесс постоянного объема при нагреваниях ведет пар быстро к степени сухого насыщения, если только начальное паросодержание не было малым. То же подтверждают и вычисления. Например, пусть $p_0 = 2$ атмосферы; $x_0 = 0,5$; тогда по таблицам имеем

$$u_0 = 0,9 \quad \text{и} \quad x_0 u_0 = 0,45.$$

По таблицам видим, что величина 0,45 куб. м соответствует объему сухого насыщенного пара при давлении приблизительно 4,25 атмосферы. Следовательно, при этом давлении пар будет уже сухим насыщенным, и при дальнейшем нагревании процесс будет уже происходить в области перегрева. Если бы мы взяли начальное $x_0 = 0,3$ и $p_0 = 2$ атмосферам, то пар стал бы сухим насыщенным при давлении приблизительно 7 атмосфер, что также дает

и изображение верхней пограничной кривой в системе p, v . Тепло потребное в процессе нагревания, легко вычисляется по формуле, данной выше. Этой формуле можно дать следующий вид, если воспользоваться соотношением $xu = x_0u_0$:

$$Q = q - q_0 + x_0u_0 \left(\frac{p}{u} - \frac{p_0}{u_0} \right).$$

Если имеется G кг смеси пара и воды, то помножением на G обеих частей равенства получаем искомое количество калорий. Формула решает поставленный и разрешенный Цейнером вопрос: как будет расти давление в паровом котле, если при продолжающемся отоплении котла закрыт будет паропровод, отводящий пар из котла. Если G будет в кг — вес воды и пара в котле, а Q_1 — количество тепла, даваемое топкой в минуту, то получаем соотношение:

$$n = \frac{G}{Q} \left[q - q_0 + x_0u_0 \left(\frac{p}{u} - \frac{p_0}{u_0} \right) \right]$$

где n — число минут, в которое давление в котле с p_0 возрастает до p . Уравнение указывает, что время будет пропорционально весу смеси и обратно-пропорционально количеству тепла, даваемому топкой в единицу времени при прочих равных условиях. Q_1 для данного котла определяется по нормальной паропроизводительности котла. Известным является, сколько килограммов пара в час снимается с каждого метра поверхности нагрева, известна и величина поверхности нагрева, следовательно можно определить паропроизводительность котла в минуту. Пусть это будет m кг; давление в котле известно, поэтому известно количество тепла, потребное для образования килограмма пара; это будет:

$$q - q_0 + r,$$

где q_0 соответствует температуре воды, питающей котел. Следовательно, в минуту при нормальном ходе потребно количество тепла

$$Q_1 = m (q - q_0 + r),$$

которое и будет даваться топкой. По объему котла и нормальной высоте уровня воды определяем объем воды и объем пара в котле, а по весу кубического метра воды (принять можно 1000 кг) и пара, данного давления (по таблицам), определится вес воды и пара в котле.

Пусть это будут G_1 и G_2 , тогда определится начальное паросодержание соотношением:

$$x_0 = \frac{G_2}{G_1 + G_2}.$$

Далее, по нормальному давлению определяются q_0 , u_0 и p_0 . Если теперь отводящий паропровод закрывается и требуется определить время, в которое давление в котле достигнет p атмосфер, то по этому числу p атмосфер узнаем в таблицах соответственные величины q , u , p . Следовательно, все величины, входящие в правую часть равенства, определяющего искомое время, будут известны, и время определится.

Рассмотрим теперь процесс, имеющий место только в насыщенном паре, это — процесс постоянного паросодержания. Два таких процесса уже известны, именно: когда $x = 0$ — процесс нижней пограничной кривой, и $x = 1$ — процесс верхней пограничной кривой. Для этой последней дифференциал энтропии выразится:

$$\frac{dQ}{T} = dS = d\tau + d\left(\frac{r}{T}\right).$$

Произведя действия, получаем:

$$dQ = T\left(\frac{cdT}{T} + \frac{dr}{T} - \frac{rdT}{T^2}\right) = dT\left(c + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right).$$

Если выражение в скобках в крайней правой части равенства назовем через h , то будем иметь:

$$dQ = h dT,$$

и величина h может быть названа теплоемкостью в процессе по верхней пограничной кривой, т.-е. теплоемкостью сухого насыщенного пара. Она является функцией температуры или давления. Для водяного пара она будет отрицательной, и Цейнер дает ее выражение, пользуясь данными опытов Реньо. Эти данные теперь считаются устаревшими. Однако можно сравнить, в какой мере они разнятся с данными, считающимися более точными. В выражение h входит величина r и ее производная. По Реньо имеем:

$$r = 608,9 - 0,698t - 0,000\,02t^2 - 0,000\,000\,3t^3$$

где t , как всегда, температура Цельсия. Для 16 атмосфер и соответственной величины $t = 200,6^\circ$ имеем по Реньо $r = 465,7$, а у Стодолы приведено значение 462,1; для 7,5 атмосфер

и $t = 166,8^\circ$ по Реньо $r = 490,6$, у Стодолы 491,5; для 1 атмосферы и $t = 99^\circ$ по Реньо $r = 539,3$ у Стодолы 538,9.

Из этих сравнений видно, что для практических вычислений можно и теперь с успехом пользоваться данными Реньо.

Поэтому нелишним считаем напомнить формулу для h . У Цейнера дано:

$$hT = -525,4 + t/0,996 + 0,000\,02t^2 + 0,000\,000\,3t^3$$

для водяных паров. Таким путем можно приближенно вычислить количество тепла, которое нужно дать сухому насыщенному водяному пару, чтобы он, расширяясь, оставался сухим насыщенным.

Возьмем теперь процесс с постоянным паросодержанием, равным какой-нибудь величине x . Построение кривой постоянного паросодержания в системе p, v очень легко. Нужно только делить отрезки линий постоянного давления между пограничными кривыми в постоянном отношении $x:1$. На чертеже 19 дана, например, кривая постоянного паросодержания $x = 0,2$, и, следовательно, на линиях постоянного давления откладывались от нижней пограничной кривой отрезки, равные $0,2$ каждого отрезка линии постоянного давления между обеими пограничными кривыми. Тепло, участвующее в процессе постоянного паросодержания, определится соотношением:

$$Q = q + xp - q_0 - xp_0 + Ax \int p du,$$

так как x является в этом случае постоянной величиной.

С другой стороны, тепло по верхней пограничной кривой определяется:

$$Q_1 = q + p - q_0 - p_0 + A \int p du.$$

Помножив обе части последнего соотношения на x и вычитая почленно из предыдущего, имеем:

$$Q - xQ_1 = (1 - x)(q - q_0),$$

откуда

$$Q = (1 - x)(q - q_0) + xQ_1.$$

Количество Q определяется по теплоемкости h процесса по верхней пограничной кривой, именно:

$$Q_1 = \int_{t_0}^t h dt = \int_0^t h dt - \int_0^{t_0} h dt.$$

У Цейнера имеется таблица значений

$$\int_0^t h dt$$

для различных температур, или можно непосредственно вычислить значение

$$\int_{t_0}^t h dt$$

по формуле, данной выше для величины h . Таким путем можно всегда определить величину Q_1 между двумя данными температурами и далее определить количество Q тепла, участвовавшего в процессе с постоянным паросодержанием. При возрастающих температурах, т.-е. при $t > t_0$, количество Q_1 — отрицательно; но величина Q может быть и положительна: для этого нужно только, чтобы по абсолютной величине было

$$(1 - x)(q - q_0) > xQ_1.$$

Например, при сжатии по кривой постоянного паросодержания от 1 до 10 атмосфер количество Q будет положительным при значениях x меньших $1/2$, при $x = 1/2$ имеем еще небольшую положительную величину, но при дальнейшем увеличении x количество Q становится отрицательным. Следовательно, в этом случае можно сказать, что кривые постоянного паросодержания меньшего 0,5 указывают на процессы с положительной теплоемкостью, кривые с паросодержанием большим 0,5 — с отрицательной теплоемкостью. Работа внешняя вычисляется, как обыкновенно, по разности между теплом и изменением внутренней энергии, и таким образом в процессе с постоянным паросодержанием легко вычислить внешнюю работу без измерения соответственной площади в системе p, v .

Рассмотрим теперь еще один процесс, играющий роль в вопросах истечения.

Мы видели, когда рассматривали необратимый процесс истечения через клапан, т.-е. с падением давления, что этот процесс характеризовался соотношением:

$$U_2 + Ap_2v_2 = U_1 + Ap_1v_1.$$

Его можно написать в дифференциалах:

$$d(U + Aprv) = 0.$$

Характеристика эта относилась как к случаю истечения газов, так и насыщенных паров. Величина, стоящая в скобках, является вполне определенной для каждого данного состояния тела, разумеется, с точностью до произвольного постоянного, входящего в U . Называют величину

$$U + Aprv + \text{const.}$$

условным термином теплосодержания и обозначают через I или i . Мы видели, что процесс истечения через клапан с внезапным падением давления является при этой характеристике адиабатическим необратимым.

Можно теперь поставить вопрос об изображении в системе p, v обратимого процесса постоянного теплосодержания и, в частном случае, для насыщенного пара.

Здесь имеем:

$$U = q + xr, \quad v = xu + \sigma,$$

и потому

$$i = q + xr + Aprxu + Apr\sigma + C = q + xr + Apr\sigma + C.$$

Произвольное постоянное здесь обозначено через C . Процесс постоянного теплосодержания будет иметь уравнение:

$$q + xr + Apr\sigma = \text{const.}$$

Можно пренебречь $Apr\sigma$ и строить выражение $q + xr$ аналогично тому, как строится кривая постоянной внутренней энергии. Например, берем начальную точку на линии 2 атмосфер (черт. 19) с паросодержанием 0,5 и определяем для нее $q + xr$; в нашем случае это будет приблизительно 383 калории; далее, подбираем по таблицам q и r для 3 атмосфер и определяем соответствующее значение x по соотношению:

$$x_3 = \frac{q_2 + x_2 r_2 - q_3}{r_3}$$

и т. д.

Непосредственно убеждаемся, что сжатие по такой кривой ведет к конденсации, а расширение — к испарению. Можем ввести понятие теплосодержания и в уравнение эквивалентности. Действительно:

$$dQ = dU + Aprdv = dU + Ad(pv) - Avdp = d(U + Aprv) - Avdp,$$

т.-е.

$$dQ = di - Avdp.$$

В случае насыщенного пара, имеем:

$$dQ = d(q + xr) - A x u d p,$$

уравнение, которое мы уже имели и ранее. В случае процесса постоянного теплосодержания, имеем: $d(q + xr) = 0$, и, следовательно,

$$dQ = -A x u d p.$$

Но по теореме Клапейрона

$$A x u d p = \frac{x r d T}{T};$$

поэтому

$$dQ = -\frac{x r d T}{T}.$$

Из уравнения видим, что процесс постоянного теплосодержания в насыщенном паре есть процесс с отрицательной теплоемкостью, так как все величины, входящие в правую часть равенства, — положительные, кроме dT , которое может быть и положительным и отрицательным, и уравнение показывает, что знак dQ противоположен знаку dT . Величину x можно заменить выражением, написанным выше, т.-е.

$$x = \frac{q_0 + x_0 r_0 - q}{r} = \frac{a - q}{r}.$$

Тогда получаем:

$$dQ = - (a - q) \frac{dT}{T}.$$

По этому соотношению легко вычислить количество тепла, участвующее в процессе постоянного теплосодержания. Так как $q = \int_0^t c dt$, а величина c дается в функции t формулой Дитериха, то q получим выраженным через t и, следовательно, можем непосредственно вычислить и тепло. Здесь нужно обратить внимание на следующее обстоятельство.

Мы пришли к необходимости ввести понятие теплосодержания, рассматривая процесс истечения с внезапным падением давления. Он характеризуется тем, что теплосодержание в пространстве низкого давления равняется теплосодержанию в пространстве высокого давления. Отсюда, однако, нельзя заключать, что процесс истечения совпадает с обратимым процессом постоянного теплосодержания, изображаемым в системе p, v , как всякий обратимый процесс. Процесс истечения есть процесс необратимый и тепло там совсем не участвует; только при этом условии теплосодержание в том

и другом пространстве остается одинаковым. Процесс же постоянного теплосодержания, изображенный в системе p, v , есть процесс обратимый и тепло в нем участвует. Там давление и в том и другом пространстве остается постоянным; здесь процесс происходит с постепенным изменением в ту или другую сторону давления. Мы указываем на это различие потому, что иногда в обозначениях смешивают оба процесса и тем вызывают недоумение. Так как мы получили выражение участвующего в процессе тепла, в зависимости от температуры, то теперь и вопрос о работе сжатия или расширения тем самым решается. При сжатии, например, по данным начальному и конечному давлениям находим соответственные температуры; по ним и начальному паросодержанию находим изменение внутренней энергии, а также тепло процесса и, далее, работу как разность между теплом и изменением внутренней энергии.

Для определения функции i в тех случаях, когда имеется характеристическое уравнение, можно непосредственно воспользоваться уравнением

$$dQ = di - A v dp = c_p dT - \frac{AT dp}{\frac{\partial T}{\partial v}}.$$

Отсюда получаем:

$$di = c_p dT + A dp \left[v - \frac{T}{\frac{\partial T}{\partial v}} \right].$$

И уравнение кривой постоянного теплосодержания получим, если приравняем di нулю.

Не входя в дальнейшие подробности этой задачи, обратимся теперь к вопросу о смешении двух или нескольких количеств насыщенного пара. Представим опять, как в подобном же вопросе о газах, два сначала разъединенных пространства. В одном из них имеется G_1 кг пара под давлением p_1 и с паросодержанием x_1 . Объем этого пространства будет, следовательно, равен

$$V_1 = G_1 x_1 u_1.$$

В другом находится G_2 кг пара, давления p_2 и паросодержания x_2 ; объем здесь будет

$$V_2 = G_2 x_2 u_2.$$

Пусть, далее, уничтожается перегородка между этими пространствами и оба пара распространяются на объем

$$V = V_1 + V_2.$$

Предположим, что внешнее тепло не участвует в процессе смешения. Тогда, как и в подобном же случае с газами, имеем, что внутренняя энергия после смешения равняется сумме внутренних энергий до смешения. Следовательно, получаем соотношения:

$$V = (G_1 + G_2)xu = G_1x_1u_1 + G_2x_2u_2.$$

$$U = U_1 + U_2 = G_1(q_1 + x_1p_1) + G_2(q_2 + x_2p_2) = (G_1 + G_2)(q + xp).$$

Через U , U_1 и G_2 обозначены собственно соответственные превышения энергий над энергией жидкости при 0° Цельсия. Из первого соотношения находим удельный объем смеси, т.-е. xu , из второго величину $q + xp$. Исключив x , получаем соотношение между величинами, зависящими только от давления смеси, которое таким путем и находим. Этим вопрос и решается. Но если бы давление смеси было заранее предписано, то необходимым явилось бы участие внешнего тепла, и тогда по принципу эквивалентности мы имели бы:

$$Q = (G_1 + G_2)(q + xp) - G_1(q_1 + x_1p_1) - G_2(q_2 + x_2p_2),$$

вместо прежнего второго соотношения. Первое же осталось бы, и из него мы определили бы прямо x , т.-е. паросодержание смеси, так как при данном заранее давлении смеси определилась бы величина u для смеси. Следовательно, определилось бы количество тепла Q , так как величины q и p , как функции давления, были бы известны. Задачи, сюда относящиеся, не представляют никаких трудностей при решении, и потому нет надобности на них подробно останавливаться.

Мы перейдем к вопросу о конденсации пара, отработавшего в паровой машине, поршневой или турбинной. Известно, что существуют две системы конденсации: поверхностная и смешения. В первой пар, идущий из машины, проходит рядом труб, омываемых холодной водой и, обращаясь в воду, стекает в приемник, откуда выкачивается насосом. Во второй пар идет в приемник, куда идет также охлаждающая вода, которая, смешиваясь с паром, охлаждает его и обращает в воду, а далее масса поступившей в приемник воды и скоденсированного пара регулярно выкачивается насосом. Мы рассмотрим конденсацию лишь с термодинамической точки зрения. Предположим первый случай, т.-е. поверхностную конденсацию. Схематически можно себе представить подобный конденсатор как пространство с трубами, омываемыми водой

с внешней стороны. В трубы, например, сверху (черт. 21) поступает пар и, обращаясь в воду, стекает вниз, откуда и берется насосом. Пусть перед самым открытием сообщения парового цилиндра с конденсатором, т.-е. в конце расширения пара, под поршнем заключена масса G_1 кг пара с давлением p_1 и паросодержанием x_1 . Объем, занимаемый этим паром, будет равен $G_1 x_1 u_1$ и будет наибольшим из объемов под поршнем, так как поршень находится в конце своего рабочего хода. В конденсаторе пусть будет давление p_2 . При сообщении пространства под поршнем с конденсатором устанавливается и в цилиндре давление приблизительно p_2 , и поршень, идя обратно, гонит пар через трубы конденсатора в приемник. За это время трубы омываются соответственным количеством G_2 протекающей воды, которая и охлаждает пар. Пусть количество тепла, полученное (здесь в отрицательном смысле) паром в этом процессе, будет Q ; тогда пишем уравнение эквивалентности:

$$Q = G_1 (U_2 - U_1 + AC)$$

Здесь внутренняя энергия пара в конце процесса будет $G_1 U_2 = G_1 q_2$ (или, правильнее, превышение ее над энергией жидкости при 0° Цельсия), так как пар обращен в воду; величина же $U_1 = q_1 + x_1 p_1$; внешняя работа будет отрицательной работой выталкивания при постоянном давлении p_2 конденсатора и, следовательно, равна — $A p_2 G_1 x_1 u_1$. Таким образом получим:

$$Q = G_1 q_2 - G_1 (q_1 + x_1 p_1) - A p_2 G_1 x_1 u_1$$

Это тепло получено (в отрицательном смысле) от воды G_2 кг веса, температура коей изменилась с t_0 до t Цельсия, и потому

$$Q = G_2 (q_0 - q).$$

Отсюда получаем:

$$G_2 (q_0 - q) = G_1 (q_2 - q_1 - x_2 p_1 - A p_2 x_1 u_1)$$

или

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{q_1 + x_1 p_1 + A p_2 x_1 u_1 - q_2}{q - q_0}.$$

Таково отношение количества охлаждающей воды к количеству пара. Здесь не принято во внимание, что небольшая часть пара остается в мертвом пространстве, и потому объем, описанный поршнем, будет меньше $G_1 x_1 u_1$. Но мы можем считать G_1 количеством входящего в цилиндр из котла пара, и таким путем формула дает отношение количества охлаждающей воды к количеству работающего

пара. В машинах турбинных нет работы выталкивания, и там вместо члена $Ap_2x_1u_1$ войдет эквивалент внешней кинетической энергии пара при выходе из турбины в конденсатор. Формулу можно преобразовать, если ввести величину i , т.-е. теплосодержание. Действительно, имеем:

$$\begin{aligned} q_1 + x_1p_1 + Ap_2x_1u_1 &= q_1 + x_1p_1 + Ap_1x_1u_1 - Ax_1u_1(p_1 - p_2) = \\ &= q_1 + x_1r_1 - Ax_1u_1(p_1 - p_2) = i - Ax_1u_1(p_1 - p_2). \end{aligned}$$

Тогда формула примет вид:

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{i_1 - Ax_1u_1(p_1 - p_2) - q_2}{q - q_0}.$$

Для того, чтобы обеспечить лучшую конденсацию, принимают рабочий пар перед выпуском в конденсатор сухим насыщенным, т.-е. $x_1 = 1$, и, далее, можно пренебречь членом $Ax_1u_1(p_1 - p_2)$, так как разница в давлениях, т.-е. $p_1 - p_2$ невелика. Тогда получим упрощенную формулу:

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{i_1 - q_2}{q - q_0}.$$

Здесь вместо количеств q берут температуры, так как опять разница между t и q здесь невелика. Сравним количество охлаждающей воды по этой формуле с действительным, опытным количеством и воспользуемся данными опытов Иоссе, приведенными у Стодоль на странице 740 его сочинения о паровых и газовых турбинах (изд. 1922 г.). Пусть давление в конденсаторе $p_2 = 0,1$ кг/см²; тогда $q_2 = 45,7$; дана температура входящего пара $= 49^\circ$ Цельсия; давление соответственно будет около $0,12$ кг/см², $q_1 \cong 49,1$, $r_1 \cong 567$; далее: $i_1 - q_2 = q_1 + r_1 - q_2 \cong 570$; вместо q и q_0 берем соответствующие температуры выходящей и входящей воды. В опыте они были определены $t_0 = 10,3$ и $t = 43,9$. Тогда отношение

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{570}{33,6} \cong 17.$$

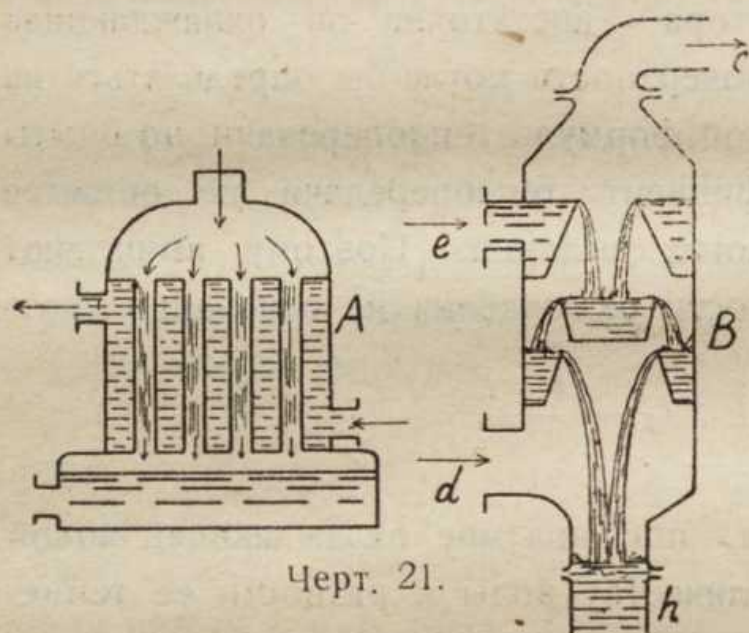
Количество пара, выбрасываемого из машины в час, показано в 3 230 кг. Следовательно, по формуле нужно было бы подавать охлаждающей воды $3\,230 \times 17 = 54\,910$ кг, круглым числом 55 000 кг. В действительности подавалось воды 56 250 кг; таким образом мы видим в этом случае, что разница невелика, и форму-

лой пользоваться можно. Для давления в конденсаторе, равного приблизительно $0,04 \text{ кг/см}^2$, нашли бы несколько большую разницу между действительным количеством и вычисленным по формуле, а именно: в действительности подавалось $122\,100 \text{ кг}$, а по формуле круглым числом $119\,000 \text{ кг}$, но и опять разница сравнительно невелика. Из этих примеров можно заключить, что, чем меньше давление в конденсаторе, тем сравнительно больше нужно округлять вверх количество вычисленной по формуле охлаждающей воды, но разница во всяком случае невелика, и надбавка в среднем от 7 до 10 процентов достаточна. Разумеется, все зависит еще от устройства самого конденсатора — достаточна ли охлаждающая поверхность в нем. Величина поверхности могла бы определяться на основании обычной Ньютоновской формулы теплопередачи, но опыты указывают, что самый коэффициент теплопередачи не остается постоянным и зависит от многих условий. Поэтому вычисляют приближенно величину поверхности охлаждения на основании соотношения

$$Q = k \cdot F \left(t_1 - \frac{t + t_0}{2} \right).$$

Здесь Q — количество тепла, поглощаемое охлаждающей водой в час, оно вычисляется по количеству воды и разности ее температур; t_1 — температура входящего в конденсатор пара; t и t_0 — температуры уходящей, т.-е. уже нагретой, и приходящей, холодной воды, F — величина охлаждающей поверхности и k — опытный коэффициент теплопередачи, т.-е. число калорий, передаваемое в час квадратным метром поверхности при разности температур в 1° Цельсия. Величина k зависит от многих обстоятельств и от самой конструкции конденсатора. Можно видеть из таблицы опытов Иоссе приведенной у Стодола, что k меняется для одного и того же конденсатора, в зависимости от давления в конденсаторе: при меньшем давлении k больше и, наоборот, при большем — меньше. Далее, влияет конструкция конденсатора: конденсатор с горизонтальными трубами, разделенный на верхнюю и нижнюю часть, имел различные k для той и другой части. Затем влияние оказывает скорость текущей воды. Поэтому Стодола советует брать для латунных труб k между 1 200 и 2 000. Дальнейших конструктивных частности, устройства насосов и т. д. мы здесь, разумеется, касаться не можем и перейдем к конденсации смешением. Здесь (черт. 21, В) вода и пар поступают вместе в пространство

конденсатора: вода через e и пар через d ; через c — отводится воздушным насосом воздух, всегда имеющийся в охлаждающей воде и выделяющийся в конденсаторе. Вода отводится трубою h , а также может быть употреблен и особый насос. Термодинамическое уравнение для пара останется прежним, но для воды имеем вместо q_0 величину $q_0 + A\sigma(p_0 - p_2)$, где добавочный член есть эквивалент внешней кинетической энергии воды, падающей с уровня, где давление p_0 , на уровень, где давление p_2 , если под p_0 подразумевать внешнее давление, а под p_2 — опять давление в конденсаторе. Действительно, если представим поверхность жидкости F под давлением



Черт. 21.

p_0 и на другом конце поверхность f под давлением p_2 , то сила, движущая на одном конце, будет Fp_0 , а противодействующая на другом fp_2 .

Продвижению h на одном конце соответствует продвижение h_1 на другом, и работа выразится $Fp_0h - fp_2h_1$. Но $Fh = fh_1 =$ объему протекшей жидкости. В нашем случае рассматривается единица

веса текущей жидкости и, следовательно, объем $= \sigma$. Но работа равна приращению живой силы, откуда и получаем эквивалент внешней кинетической энергии воды, втекающей в конденсатор, в виде выражения $A\sigma(p_0 - p_2)$.

Далее нужно заметить, что теперь конечная температура воды будет одинакова с температурой в конденсаторе и потому $q = q_2$. Следовательно, мы получаем соотношение:

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{q_1 + x_1p_1 + Ap_2x_1u_1 - q_2}{q_2 - q_0 - A\sigma(p_0 - p_2)} = \frac{i_1 - Ax_1u_1(p_1 - p_2) - q_2}{q_2 - q_0 - A\sigma(p_0 - p_2)}.$$

Если пренебречь сравнительно малыми членами с множителем A , то получим опять упрощенную формулу:

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{i_1 - q_2}{q_2 - q_0},$$

аналогичную прежней. Конденсация смешением распадается по конструкции конденсаторов на две группы: встречную и параллельную. В первой, изображенной на черт. 21 В, пар

и вода имеют встречные скорости, во второй — параллельные. Первая считается более совершенной. Давление в конденсаторе смешения вообще складывается из двух парциальных давлений: пара и воздуха, выделяющегося из воды. В конденсаторе встречной системы давление воздуха в месте C , где он отсасывается насосом, будет равно давлению в конденсаторе без давления пара, соответствующего температуре этой части конденсатора $p_a = p_k - p_v$, где p_a — парциальное давление воздуха, p_k — давление в конденсаторе и p_v — давление пара, насыщенного соответственно температуре этого места конденсатора. Но температура здесь, по наблюдениям, немногим выше температуры воды, входящей в конденсатор, градусов на 5 Цельсия. Следовательно, парциальное давление воздуха сравнительно велико, объем его при данной массе и данной температуре меньше, чем в случае более слабого давления, и объем отсасываемого насоса выходит меньше. В конденсаторах параллельной системы, где вода и пар текут вместе, парциальное давление отсасываемого воздуха будет меньше, так как давление пара будет выше, в виду того, что там, где пар конденсируется и вода соответственно нагревается, температура выше, нежели там, где вода входит только — что. Поэтому насос выходит более объемистым при прочих равных условиях. Объем выделяющегося воздуха дается обыкновенно формулой Бунзена, и считается, что при 15° Цельсия и атмосферном давлении объем растворенного в воде воздуха составляет 2 процента объема воды, или же принимают, что на 1000 кг пара приходится 0,5 кг — 1 кг воздуха. Для примера возьмем опять 3230 кг пара в час, и пусть воды подается 56 250 кг; тогда имеем отношение $G_2 : G_1 = 17,4$. Пусть температура отходящего из машины пара опять будет 49° и, следовательно, $i_1 = 616$; температура входящей воды $10,3^\circ$. Тогда имеем, заменяя величину q через t° :

$$17,4 = \frac{616 - q_2}{q_2 - q_0} = \frac{616 - t_2^\circ}{t_2^\circ - t_0^\circ} = \frac{616 - t_2^\circ}{t_2^\circ - 10,3}.$$

Получаем

$$t_2^\circ = 43,2^\circ.$$

Этой температуре соответствует давление пара в 0,089 атмосферы. Предположим, что в конденсаторе предполагается давление в 0,12 атмосферы. Тогда давление воздуха, отсасываемого в параллельной системе непосредственно из пространства, где происходит конденсация, будет $0,12 - 0,089 = 0,031$ атмосферы. По количеству подаваемой воды нужно ожидать воздуха в объеме, опреде-

ляемом соотношением $56250 \cdot 0,02 : 1000$, а по пару в объеме $3230 : 1000 \cdot 1,293$, если считать на каждые 1000 кг пара 1 кг воздуха. Объем будет в кубических метрах при атмосферном давлении, а при давлении в 0,032 атмосферы можно считать равным объему атм.: 0,032. Сюда нужно приложить объем воздуха, проникающего вследствие неплотностей, но он учету не поддается, как видно из примеров, приведенных у Стодолы.

В параллельной системе общий насос может выкачивать и воздух и воду, и тогда определится объем, выкачиваемый в час насосом, именно $V = V_a + (56250 + 3230) : 1000$, где V_a — объем воздуха. В системе встречной объем воздуха будет иной: там температура в том месте, где отсасывается воздух, может быть принята в $17^\circ = (10,3 + 6,7)$; давление пара будет соответственно этой температуре $= 0,02$ атмосферы, давление воздуха $= 0,12 - 0,02 = 0,1$ и объем, подлежащий отсасыванию $=$ объему атм.: 0,1, т.-е. в 3 раза меньше. Пример этот несколько не подходит по сравнительно малому количеству воды к работе конденсации смешения. Но он резко подчеркивает особенности той и другой системы. Нужно, впрочем, заметить, что все зависит от самой конструкции конденсатора. Не останавливаясь на частностях, уместных лишь в специальных курсах, мы перейдем теперь к вопросам, связанным с перегретыми парами.

ГЛАВА VII.

О ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРАХ.

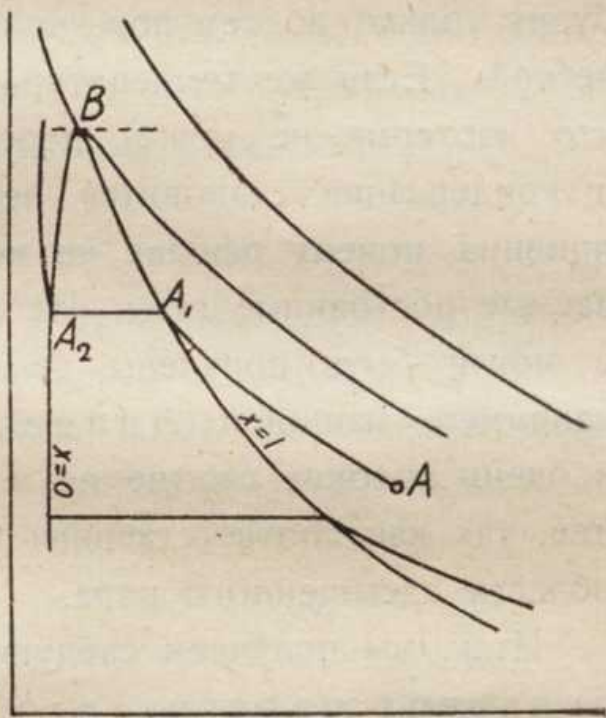
Мы видели, что область насыщенного пара ограничивается в системе p, v двумя пограничными кривыми: верхней — кривой сухого насыщенного пара и нижней — кривой жидкости. Последняя кривая на нашем чертеже (19) совпадала с осью объемов, так как в нашем масштабе объемы жидкости

представлялись в ничтожных, не могущих быть отложенными величинах.

Но уже из таблички объемов v для воды, приложенной в самом начале статьи о насыщенных парах, было видно, что при ином масштабе мы получили бы нижнюю пограничную кривую в виде линии, хотя и очень близкой вначале к оси ординат, но тем не менее постепенно, с возвышением давления, отходящей все более в сторону возрастающих объемов.

Между тем верхняя пограничная кривая приближается с увеличением давления к оси ординат, и, следовательно, мы

должны ожидать встречи этих кривых при некотором определенном давлении. Но так как в обеих кривых определенному давлению соответствует и определенная температура, то мы можем сказать, что верхняя и нижняя пограничные кривые встречаются при определенной температуре. Температура эта носит название критической, и вот на каком основании. Представим себе пограничные кривые и нижнюю не в масштабе отодвинутой от оси ординат (черт. 22), и пусть точка B является точкой их пересечения. Предположим, далее, что имеется перегретый пар температуры меньшей, чем



Черт. 22.

температура, соответствующая точке B . Пусть состояние этого пара изображается точкой A и пусть, далее, с паром предпринято изотермическое сжатие. Тогда где-нибудь, в точке A_1 , например, изотерма пересечет верхнюю пограничную кривую. Мы легко находим эту точку A_1 , справившись в таблицах, какое давление насыщенного пара соответствует температуре точки A . Таким образом пар, перегретый изотермическим сжатием, будет обращен в пар сухой насыщенный и, при дальнейшем изотермическом сжатии, которое теперь будет совпадать с процессом постоянного давления, пар постепенно конденсируется, пока весь не перейдет в жидкость. Сжатие же жидкости при постоянной температуре будет процессом почти постоянного объема, так как жидкость вообще мало сжимаема. Такой переход перегретого пара в жидкость изотермическим сжатием возможен, очевидно, только тогда, когда изотерма перегретого пара может встретить верхнюю пограничную кривую; но это будет только до тех пор, пока температура изотермы ниже критической. Если же температура будет выше критической, то ясно, что изотерма не может пересечь верхнюю пограничную кривую, и конденсация становится невозможной. В этом и заключается причина, почему раньше не могли обратить в жидкость так называемые постоянные газы. Их критические температуры очень низки и могли быть получены только при помощи особых процессов, например, машиной Линде. Пока же они не были получены, и очень высокое сжатие не могло обратить газа в жидкое состояние, так как соответственная изотерма сжатия даже и не касалась области насыщенного пара.

Итак, мы получаем следующее опытное положение: пока температура перегретого пара или газа лежит выше критической, он никаким сжатием не может быть обращен в жидкость. Самое понятие о критической температуре и соответственное положение о ней было впервые высказано. Андрьюсом, производившим обширные опыты с ожижением углекислого газа.

Позднейшие опыты с ожижением других газов вполне подтвердили положение о критической температуре, называемое законом Андрьюса. Разумеется, под словами: «никаким давлением газ не может быть ожижен, пока его температура выше критической» нужно подразумевать давления, нам доступные. Мы не можем распространять эту закономерность на область давлений, для нас

совершенно и не представляемых, например — давлений в солнечном ядре, где, повидимому, имеются температуры выше критических для всех известных тел, а между тем эти тела находятся в жидком состоянии. Но в наших обычных условиях закон Ан德里юса вполне оправдывается, и поэтому мы можем сказать, что изотермы в перегретом паре распадаются на два класса: одни лежат вне области насыщенного пара, другие проходят через эту область. На границе между теми и другими лежит изотерма с температурой, равной критической. Она, как принято говорить, касается этой области, и принято считать, что в критической точке эта изотерма имеет точку перегиба — и касательная к ней здесь параллельна оси объемов. Это принимается на том основании, что в области насыщенного пара изотермы суть линии, параллельные оси объемов, а критическая изотерма касается области насыщения, имеет с ней, следовательно, бесконечно-малый элемент, тоже параллельный оси объемов, как изотермический. Если это принять, то отсюда можно вывести следующее. Во всяком процессе постоянного давления тепло на бесконечно-малом элементе процесса выражается:

$$dQ = c_p dT.$$

Но здесь, т.-е. на бесконечно-малом участке изотермы в критической точке, $dT = 0$, и так как тут участок изотермы совпадает с участком прямой постоянного давления, а dQ не равно 0 (это имело бы место только в адиабате, а изотерма и адиабата касаться не могут), то отсюда выходит:

$$c_p = \infty.$$

И так как касательная к изотерме здесь параллельна оси объемов, то тангенс ее угла с осью давлений $= \infty$ или

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \infty.$$

Но для всякого изотермического процесса имеем соотношение

$$dT = \frac{\partial T}{\partial p} dp + \frac{\partial T}{\partial v} dv = 0;$$

отсюда

$$\frac{dv}{dp} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{\frac{\partial T}{\partial p}}{\frac{\partial T}{\partial v}}.$$

А так как $\frac{\partial v}{\partial p}$ в критической точке $= \infty$, а $\frac{\partial T}{\partial p}$ для всякой точки пограничной кривой имеет определенное значение, так как там T есть функция p , то $\frac{\partial T}{\partial v} = 0$. Но, как мы видели раньше, когда говорили об ожижении воздуха, если вместо независимых переменных p и v возьмем p и T , то

$$\frac{\partial T}{\partial v} = 1 : \frac{\partial v}{\partial T},$$

и отсюда имеем еще:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \infty.$$

Нетрудно, однако, видеть, что все эти выводы гипотетичны и представляют собою обыкновенный математический подход к пределам, коему действительность может и не соответствовать. Прежде всего понятие о теплоте в процессе изотермическом теряет свой смысл, и только лишь с математической стороны можно о ней говорить, но ничего действительного она собой здесь не представляет; во-вторых, из того, что изотерма проходит через критическую точку, где соединяются две пограничные кривые и где мы как бы имеем и жидкость, и пар насыщенный, и пар сухой, вовсе еще не следует, что эта изотерма имеет касательную, параллельную оси объемов. Легко себе представить, что изотерма имеет и общий элемент с верхней пограничной кривой, и общий элемент с нижней пограничной кривой и, тем не менее, никакой касательной параллельной оси объемов в критической точке иметь не будет. Все зависит от того, как мы представляем себе встречу обеих пограничных кривых. И даже, если бы для какого-нибудь тела опытным путем была такая касательная доказана, вовсе отсюда не следовало бы, что непременно для всякого тела в критической точке изотерма имеет такую касательную.

Явление перехода перегретого пара в насыщенный есть вообще явление прерывное, и попытки рассматривать это явление непрерывным объясняются лишь удобством, какое имеют с математической стороны непрерывные функции. Вопрос этот имеет очень большое значение, когда приступают к выяснению теплоты при постоянном давлении для перегретых водяных паров, как мы это непосредственно дальше увидим. Мы только хотели здесь подчеркнуть, что ссылаться на непрерывность и с этой точки зрения подходить к предельным случаям, разумеется, возможно, но только в виде гипотезы, долженствующей быть проверенной опытом.

Относительно характеристического уравнения для перегретых водяных паров мы можем сказать, что пока не имеется общепризнанной формы такого уравнения. Характеристическое уравнение всякого перегретого пара должно, разумеется, удовлетворять и граничной зависимости между T , v и p , т.-е. объемы, определенные из этого уравнения по данным p и T , должны совпадать со значениями объемов по верхней пограничной кривой, если мы возьмем p и T , относящиеся к этой кривой.

Далее, уравнение должно наглядно указывать, что, по мере того, как мы удаляемся от области насыщения, пар все ближе подходит по своим свойствам к совершенным газам.

Но уравнение для совершенных газов есть $pv = RT$. Следовательно, если мы введем в это уравнение поправочный член X , т.-е. напишем

$$pv = RT - X,$$

для перегретого пара, то X должен быть такой функцией для перегретого пара, которая должна убывать по мере того, как мы удаляемся от области насыщения. Но удаление от области насыщения характеризуется тем, что при постоянном каком-нибудь давлении мы идем все повышающимися температурами. Отсюда выходит, что функция X должна быть убывающей функцией температуры. Функция X может быть, далее, функцией еще параметра p или v . Примем (и мы увидим, что опыты это оправдывают) X функцией p и T . Тогда уравнение перегретого водяного пара в общем виде напишется:

$$pv = RT - \varphi(p, T).$$

Относительно удельного объема, входящего в уравнение совершенных газов, еще Бернулли указывал, что правильнее считать в уравнении междумолекулярный объем, т.-е. видимый удельный объем, за вычетом объема всех молекул, помещенных в удельном объеме. Если принять воду совершенно несжимаемой, то приближенно можно положить за объем всех молекул величину $\sigma = 0,001$ куб. м. Тогда уравнение напишется:

$$p(v - 0,001) = RT - \varphi(p, T).$$

Что касается величины R , то ее можно также приблизительно заранее определить. Если бы перегретый водяной пар был совершенным газом, то для одного моля его мы имели бы уравнение

$$pV_{(m)} = 848 T.$$

Но молекулярный вес воды выражается приближенно числом 18, если молекулярный вес водорода принимать равным 2 (теперь принимают $\approx 2,016$). Тогда, разделив обе части уравнения на 18, имеем $R = 47$ приблизительно, и потому можно положить, что уравнение будет иметь вид:

$$p(v - 0,001) = 47 T - \varphi(p, T).$$

Для определения функции, представляющей поправочный член, необходимо принять во внимание кроме того, что было сказано выше относительно поправочного члена, еще следующее. Мы видели, когда рассматривали вопрос об ожигении воздуха, что теплоемкость газа или перегретого пара стоит в известной связи с функцией, представляющей поправочный член. Мы нашли соотношение:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{AT}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}.$$

Функция φ , как сказано, должна быть убывающей функцией температуры. Следовательно, ее первая производная по T будет отрицательной, вторая же производная может быть и положительной и отрицательной, или же до известного значения T отрицательной, а далее — положительной. Если вторая производная положительна, то $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ будет тоже положительной, и c_p будет возрастающей функцией от параметра p , т.-е. теплоемкость c_p будет с давлением возрастать. Если вторая производная отрицательна, то теплоемкость c_p будет убывать с возрастанием давления; в третьем же случае она будет сначала убывать, а затем за определенной температурой — возрастать с возрастанием давления. Разумеется, здесь в области практического применения уравнения перегретого водяного пара мы можем идти только до определенных значений температуры, — и мы видели уже раньше, что температуры выше 2000° абсолютных редко встречаются в калорических машинах, в машинах же, работающих паром, даже и с сильным перегревом, вообще температуры не доходят и до половины указанной величины. Это должно быть принято во внимание, когда говорится об убывании и возрастании функций, т.-е. убывание или возрастание интересует нас только в известных, практически важных, пределах. Но не входя пока в подробности относительно связи между характеристическим уравнением и теплоемкостями, рассмотрим, каковы величины добавочного члена для различных температур и давлений, и тем самым

выясним зависимость его от обоих параметров. Прежде всего, обратимся к верхней пограничной кривой. Характеристическое уравнение должно удовлетворяться давлениями, объемами и температурами, относящимися к верхней пограничной кривой. Поэтому мы можем воспользоваться таблицами насыщенных водяных паров и составить соответственные произведения: $p(v - 0,001)$ и RT , т.-е. $47 T$. Приводим для пояснения небольшую табличку этих произведений для давлений в 0,5, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 атмосфер, (т.-е. килограммов на квадратный сантиметр); здесь же приведены и соответственные разности между $p(v - 0,001)$ и $47 T$ под знаком Δ , а также величины $\frac{\Delta}{p}$ и T .

p	$p(v - 0,001)$	$47 T$	Δ	$\frac{\Delta}{p}$	T
0,5	16 465	16 633	168	0,034	353,9
1	17 210	17 489	279	0,0279	372,1
3	18 495	19 073	578	0,0193	405,8
5	19 050	19 928	878	0,0176	424
7	19 460	20 539	1 079	0,0154	437
10	19 830	21 239	1 409	0,0141	451,9
15	20 250	22 099	1 849	0,0123	470,2
20	20 600	22 762	2 162	0,0108	484,3

Из таблички видим, что разность Δ , т.-е. поправочный член X или $\varphi(p, T)$, увеличивается с увеличением давления, но если мы разделим Δ на p , то частное уменьшается с увеличением давления. Но температура увеличивается с увеличением давления, и так как $\varphi(p, T)$ является убывающей функцией температуры, то понятно, почему частное $\Delta : p$ уменьшается с увеличением давления. Отсюда, далее, видно, что можно предположить степень p в функции $\varphi(p, T)$ не выше первой: тогда именно, по разделении на p , $\varphi(p, T)$ будет уменьшаться с увеличением давления, т.-е. с увеличением температуры. Итак, верхняя пограничная кривая указывает, что простейшей формой поправочного члена будет выражение вида:

$$\varphi(p, T) = \frac{ap}{T^m}.$$

Разумеется, не исключается возможность и более сложной зависимости поправочного члена от p и T . Все-таки и в этой более сложной зависимости должны соблюдаться те же условия. Но, кроме того, что уравнение должно удовлетворяться значениями p , v и T для верхней пограничной кривой, оно должно, разумеется, представлять также и опытные зависимости между p , v и T для самого перегретого пара. Здесь мы имеем целый ряд исследований: старые исследования Гирна, затем новые исследования Бателли, Линде, Мюнхенской технической лаборатории, Календара, Дюшена и других. Мы дадим здесь маленькую табличку Мюнхенских данных, чтобы посмотреть опять, какого вида можно ожидать поправочный член в уравнении. В области перегрева температура уже не является функцией только давления, и потому сравнение можно вести, оставляя какой-нибудь из параметров p , T постоянным. Возьмем T постоянным и для двух температур 160° и 180° Цельсия представим разность между $47 T$ и pv , т.-е. Δ по Мюнхенским данным:

p	Δ для 160°	Δ для 180°	pv для 160°	pv для 180°
2	261	207	20 090	21 084
4	587	479	19 764	20 812
6	935	765	19 416	20 526
8	--	1 081	—	20 210

Из таблички видим, что Δ с давлением опять возрастает, но величина Δ/p не остается постоянной при постоянной температуре: она несколько тоже возрастает с давлением. Это обстоятельство дало Линде основание ввести в поправочный член и вторую степень p и предположить его вида:

$$p(1 + ap) \left(\frac{C_1}{T^3} - D \right).$$

Эта форма имеет, однако, то неудобство, что выражение в скобках, уменьшающееся с возрастанием T , может стать отрицательным при достаточно большом T , и тогда является какая-то странность: перегретый пар при возрастании температуры и постоянном давлении, т.-е. при удалении от области насыщения, сначала приближается своим характеристическим уравнением к совершенному газу, а потом

вновь удаляется от него, и при этом уравнение не представляет удобств при его практическом применении. Вместо уравнения Линде часто рекомендуют простое уравнение Тумлирца:

$$pv = 47,1 T - 0,016 p.$$

Но это уравнение, которое в подобной же форме предложено было раньше Дюрингом, правда, очень удобное для вычислений, не указывает наглядно отличия пара от совершенного газа в области, близкой к насыщению, и, как мы далее увидим, несовместимо с зависимостью теплоемкости c_p от давления, а между тем опыт на эту зависимость в области, близкой к насыщению, указывает. Поэтому Календаром предложена форма уравнения, более отвечающая теоретическим требованиям:

$$p(v - 0,001) = 47T - ap/T^{10/3}$$

или

$$p(v - 0,001) = 47T - 0,075 p \left(\frac{273}{T} \right)^{10/3},$$

т.-е.

$$a = 0,075 \cdot (273)^{10/3}.$$

Здесь дополнительный член имеет ту форму, о которой мы говорили, когда рассматривали соотношения между p , v и T для верхней пограничной кривой. Разумеется, объемы перегретого пара для данных p и T , вычисленные по этому уравнению, будут несколько разниться от Мюнхенских:

Давление в атмосф.	Объемы по Календару.	Объемы по Мюнхенским данным.
Изотерма 150° Цельсия		
1,4	1,404	1,406
2,5	0,779	0,781
5	0,3812	0,3816
Изотерма 200°		
0,5	4,435	4,441
1,4	1,577	1,579
5	0,4336	0,434
11	0,1911	0,1904
16	0,128	0,125

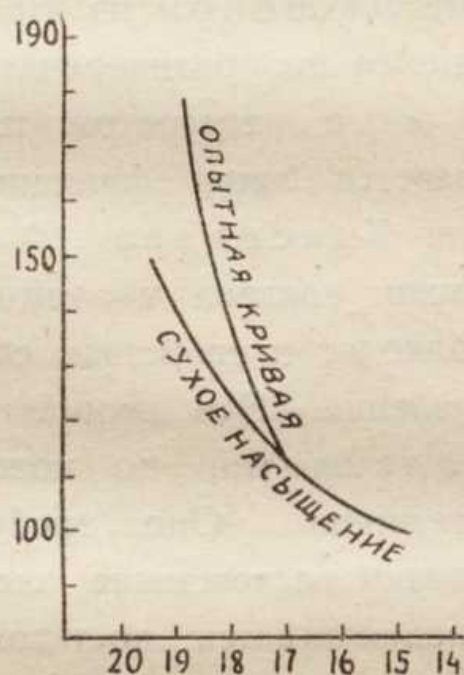
Давление в атмосф.	Объемы по Календару.	Объемы по Мюнхенским данным.
Изотерма 300°		
0,5	5,381	5,387
1,4	1,919	1,920
5	0,5333	0,5332
11	0,2395	0,2390
23	0,1109	0,1109

В приведенных таблицах Мюнхенские данные взяты у Стодоль. Как видно из таблиц, объемы, определенные по уравнению Календара, очень близко подходят к объемам, данным Мюнхенскими опытами, и, следовательно, можно в широких пределах пользоваться уравнением Календара для определений объемов перегретого пара при данных давлениях и температурах. В резком противоречии как с уравнением Календара, так и с Мюнхенскими данными стоят данные для объемов, вытекающие из опытов Дюшена. Дюшен, для определения зависимости между p , v и T в перегретом паре, пользовался процессом сжатия в паровой машине. Температуры пара, сжимаемого в цилиндре, наблюдались при помощи термоэлементов, при чем гальванометр вводился в цепь автоматически на определенное очень короткое время (например 0,1 секунды) через определенные промежутки хода поршня. Таким путем могла быть получена совершенно точная диаграмма температур сжимаемого в цилиндре пара, и с этой стороны опыты Дюшена могут считаться образцовыми. Они дали чрезвычайно интересную и важную в практическом отношении картину того, что происходит в цилиндре во время процесса сжатия. Этими опытами впервые было доказано, что обычно пар во время процесса сжатия сильно перегревается. Но для выяснения соотношения между p , v и T процесс сжатия в паровой машине неудобен главным образом потому, что сжимаемая масса непосредственно неизвестна и ее приходится определять лишь косвенным путем. Затем, давления во время процесса сжатия показываются индикатором, а показания его могут запаздывать, вследствие инерции механизма индикатора и деформации звеньев, входящих в ходоуменьшитель. Может получиться таким путем несоответствие между показаниями температур и давлений. Рассмотрим, например, опыт № 20 Дюшена. Здесь в самом начале сжатия

пар является насыщенным, что указывается соответствием между температурами и давлениями, характеризующим насыщенный пар.

Если мы поэтому возьмем систему координат, на абсциссах коей будем откладывать соответственные части хода поршня, а на ординатах — температуры, то на этой диаграмме можем нанести кривую сухого насыщенного пара по таблицам, а с другой стороны — температурную кривую сжимаемого пара, согласно показаниям гальванометра. Пока сжимаемый пар является насыщенным, обе кривые должны совпадать (черт. 23). Но потом пар перегревается, и температурная кривая отходит от кривой сухого насыщенного пара. Момент расхождения обеих кривых является, очевидно, моментом, когда сжимаемый пар достигает степени сухого насыщения. Если определить по диаграмме температуру точки расхождения обеих кривых, а также соответственную часть хода поршня, то по температуре найдем, согласно таблицам, удельный вес пара, а по части хода поршня — соответственный объем, занимаемый паром, и таким путем определим вес сжимаемого пара.

В рассматриваемом опыте температура точки расхождения отмечена Дюшеном в $114,1^{\circ}$ Цельсия; соответственный объем в $0,016626$ куб. м, давление по индикатору в $1,5164$ атмосферы. Но температуре 114° соответствует в насыщенном паре давление в $1,7$ атмосферы и удельный вес пара $0,95$ кг. Между тем, если взять индикаторное давление, то ему соответствует удельный вес $0,895$ кг. Вес, определенный по температуре, будет иметь величину $0,01577$ кг, а определенный по индикаторному давлению — величину $0,01429$ кг, принятую Дюшеном. Если принять первую величину веса, то, например, согласно опыту № 20 для температуры 168° и давления $3,718$ атмосферы удельный объем определится в $0,508$ куб. м. Мюнхенские опыты для 4 атмосфер и 170° дают объем в $0,5073$ куб. м. Следовательно, получается довольно хорошая согласованность. Но если принять вторую величину веса, то удельный объем для тех же данных определится в $0,561$ куб. м. и получается довольно сильное разногласие.

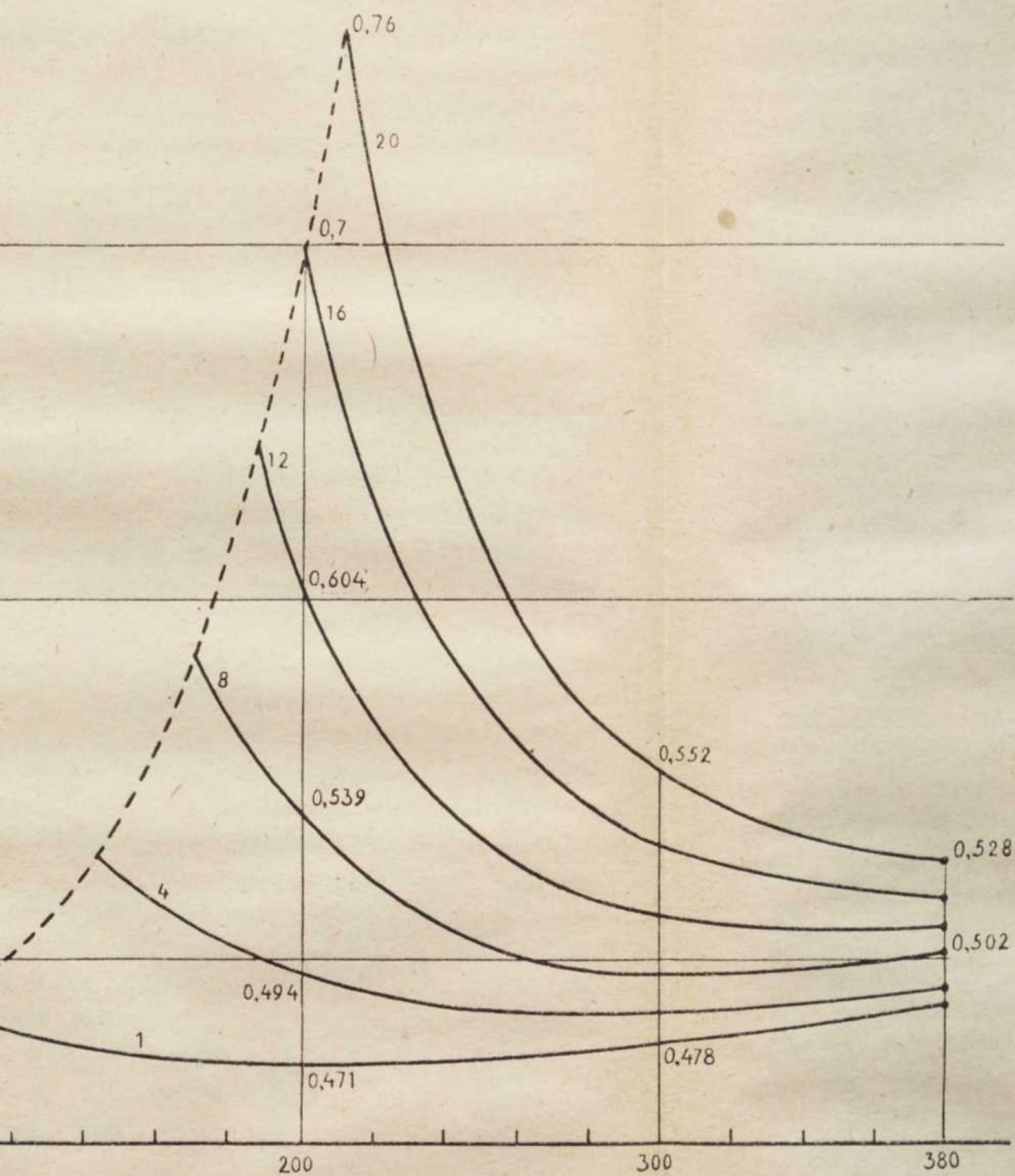


Черт. 23.

Этот пример подтверждает, что процесс сжатия в паровой машине мало пригоден для определения соотношения между p , v и T в перегретом паре. Косвенное определение массы сжимаемого пара и возможное несоответствие между показаниями термометра и индикатора могут повести к существенным ошибкам, и нетрудно убедиться на самих данных Дюшена, что если исправить по аналогии с опытом № 20 величину веса сжимаемого пара, то и в других опытах получится большая согласованность с Мюнхенскими данными, и изотермы, данные Дюшеном и сильно расходящиеся с изотермами Мюнхенскими, после приблизительного исправления величины массы приблизятся к Мюнхенским. Общие же заключения, выведенные Дюшеном из этой части его опытов, несколько Мюнхенским данным не противоречат:

1) в перегретом паре произведение pv при постоянном p является лишь функцией температуры — это говорит и уравнение Календара, 2) если температура перегретого пара достаточно удалена от температуры его насыщения, то свойства пара подходят к свойствам совершенного газа — и тем более, чем более давление. Это второе заключение расходится уже с уравнением Календара, по которому поправочный член пропорционален давлению. Оно требует иной формы поправочного члена; однако расхождение здесь не может быть значительным, так как предполагается достаточная удаленность температуры от температуры насыщения, а эта последняя тем выше, чем давление больше.

Итак, из всего изложенного мы видим, что противоречия относительно зависимости между p , v и T Мюнхенских опытов с опытами Дюшена могут быть сглажены, и тогда Мюнхенские величины соответственных p , v и T для перегретого пара могут служить основой для формы характеристического уравнения. Но так как само уравнение является по существу лишь интерполяционной формулой, а таковых, более или менее удачно удовлетворяющих опытным таблицам, может быть много, то и уравнений может быть несколько разного вида, удачно удовлетворяющих опытным значениям p , v и T . В действительности мы уже и видели, что и уравнение Линде, и уравнение Календара, и даже уравнение Дюринга (Тумлирца) достаточно хорошо, по крайней мере в известных пределах, отвечают опытным данным для p , v и T . Есть, однако, в этом вопросе другая сторона, с которой необхо-



Черт. 24.

димо считаться и на которую было уже указано. Нужно принять во внимание соотношение:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{AT}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}.$$

Возьмем уравнение Календара и составим для него это соотношение, имеем:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = p \cdot \frac{10}{3} \cdot \frac{13}{3} \cdot \frac{0,075 (273)^{10/3}}{T^{16/3}} = p \cdot \frac{10}{3} \cdot \frac{13}{3} \cdot \frac{\varphi}{T^2}.$$

Следовательно:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{130}{9} \cdot \frac{A\varphi}{T}.$$

Интегрируя, получим:

$$c_p = c_{p_0} + \frac{130}{9} p \cdot \frac{A\varphi}{T} + \varphi_1,$$

где φ_1 есть произвольная функция температуры. Если придерживаться аналогии с совершенными газами, то можно принять φ_1 линейной функцией температуры.

Но, не входя в подробности относительно этой функции, рассмотрим сначала, как будут разниться между собою теплоемкости при одной и той же температуре, в зависимости от давлений в области, недалекой от насыщения.

Возьмем температуру 200° Цельсия и составим табличку разностей теплоемкостей для различных давлений.

Разность между теплоемкостями при каком-нибудь давлении n атмосфер и теплоемкостью при одной атмосфере выразится:

$$c_{p_n} - c_{p_1} = \frac{130}{9} \frac{A\varphi(473)}{473} (p_n - p_1) = 8,6 \cdot 10^{-7} (p_n - p_1)$$

и получаем для различных n табличку: Относительно теплоемкостей имеем ряд опытов, произведенных в Мюнхене различными исследователями: Кноблаухом, Винкхаузом и др. По этим опытам следует, что c_p для одной атмосферы и температуры 200° выражается величиной 0,471.

Общие результаты этих опытов схематически представлены на черт. 24, взятом из книжки Бантлина о тепло-

$p_n - p_1$ в атмосферах.	$c_{p_n} - c_{p_1}$
3	0,0253
5	0,0430
7	0,0602
9	0,0774
11	0,0946
13	0,1118
15	0,1290

вой диаграмме водяных паров. На чертеже на абсциссах отложены температуры, а на ординатах — соответственные теплоемкости. Пунктиром проведена линия сухого насыщения, а сплошные кривые дают теплоемкости в процессах с постоянными различными давлениями, например: кривая с пометкой 4 дает теплоемкости в процессе с постоянным давлением в 4 атмосферы и т. д.

Если теперь сравним абсолютные величины теплоемкостей по Календару и по таблице Мюнхенских опытов при температуре 200° и исходя из одной и той же величины 0,471 для давления в 1 атмосферу, то получим следующую сравнительную табличку:

Давления.	1	4	6	8	10	12	14	16
c_p по Календару.	0,471	0,496	0,514	0,531	0,548	0,566	0,583	0,6
c_p по Мюнхенским данным	0,471	0,494	0,514	0,539	0,569	0,604	0,648	0,7

Из таблички видим, что до 8 атмосфер включительно имеется весьма хорошее совпадение Мюнхенских данных с числами Календара, но далее идет разногласие. Числа Календара ниже Мюнхенских, теплоемкости по Мюнхенским опытам быстрее возрастают с давлением. Следовательно, мы приходим к заключению, что уравнение Календара, очень хорошо согласующееся с Мюнхенскими опытами относительно зависимости между p , v и T , не вполне согласуется с характером теплоемкостей c_p , данных Мюнхенскими опытами относительно этих теплоемкостей. Но при взгляде на кривые, представляющие c_p для различных давлений, прежде всего бросается в глаза зависимость c_p от температуры: теплоемкости убывают с повышением температуры. Между тем в совершенных газах, как мы знаем, теплоемкости увеличиваются с повышением температуры. Такая резкая противоположность между паром и газами могла бы быть объяснена тем, что пар при температурах, представленных на табличке Баутлина, находится вблизи области насыщения.

Однако мы видели, что отступления в зависимости между p , v и T для пара от таковой же зависимости для газа невелики даже и для пограничной кривой, т.-е. pv и RT разнятся лишь на сравнительно небольшую процентную величину, и для первого, грубого приближения можно даже вблизи области насыщения пар прини-

мать как бы газом. Наконец, уравнение Дюринга (Тумлирца) дает очень хорошие числа для объемов пара при различных p и T и вблизи области насыщения, а между тем характер этого уравнения такой же, как и уравнения совершенных газов. Из уравнения Дюринга мы имеем, обозначая и для него добавочный член через φ , зависящий в нем только от p :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0,$$

откуда

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0$$

и, следовательно,

$$c_p = \varphi_1(t),$$

как и для совершенных газов.

На основании этого мы можем сказать, что, если существует вблизи области насыщения зависимость теплоемкостей c_p от давлений, то она во всяком случае не может изменить зависимости c_p от температур в сторону, противоположную зависимости для совершенных газов, иначе мы имели бы резкое отличие пара от газа в области, близкой к насыщению, и по отношению к зависимости между объемами, давлениями и температурами, чего на самом деле не наблюдается. Правда, кривые, представляющие c_p , имеют такой характер, который действительно может дать $c_p = \infty$ для критической точки, так как c_p быстро повышается с давлением на верхней пограничной кривой. Мы видели, однако, что это есть чисто математическая условность, на которой нельзя обосновываться, как нельзя искусственно вводить начало непрерывности там, где прерывность лежит в основе явления.

Все это заставляет с известной осторожностью принимать данные Мюнхенских опытов относительно теплоемкостей и посмотреть, не существует ли иных данных для теплоемкостей при постоянном давлении. Дюшеном произведен ряд опытов по определению не теплоемкостей непосредственно, а теплосодержания пара при различных давлениях и температурах. Эти опыты, совершенно независимые от его опытов с паром, сжимаемым в мертвом пространстве цилиндра, были произведены при самой тщательной постановке их. Пар, получаемый из котла, перегревался, поступал затем в пространство, где измерялось его давление манометрами (ртутным и металлическим), а температура — термоэлементами,

и далее конденсировался в калориметре. Таким путем, при соблюдении всех предосторожностей и при тщательном определении различных потерь, можно было непосредственно определить теплосодержание пара—величину, именно практически самую важную. Если представить теплосодержание пара для какого-нибудь постоянного давления в зависимости от температур, то можно найти теплоемкость для этого давления для различных температур на основании следующего.

Имеем:

$$dQ = di - Avdp.$$

Но мы рассматриваем процесс при постоянном давлении, а потому

$$dp = 0, \quad dQ = c_p dT$$

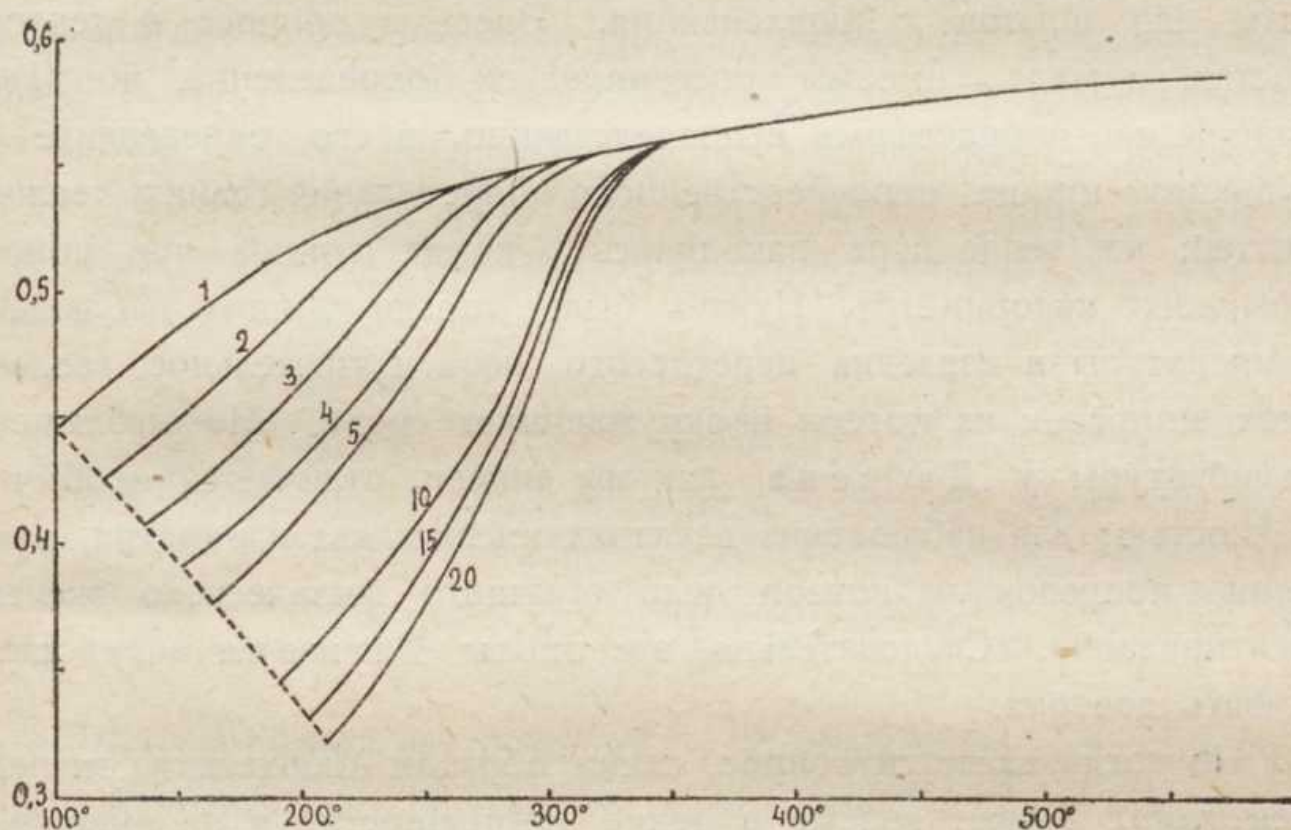
и, следовательно,

$$c_p dT = di, \quad \text{т.-е.} \quad c_p = \frac{di}{dT}.$$

Отсюда следует, что вычертивши кривую теплосодержания в координатах, где на ординатах откладывается теплосодержание, а на абсциссах — температуры, мы получаем c_p для различных температур, проведя в соответственных точках кривой касательные к ней и вычисляя тангенсы углов этих касательных с осью абсцисс. Разумеется, путь этот для определения c_p есть путь косвенный и может дать не вполне правильные числовые значения c_p , так как далеко не всегда можно провести точную касательную к эмпирической кривой, тем более, что и сама-то кривая представляет собою интерполяцию из ряда опытных величин и, следовательно, носит уже в себе известные ошибки. Однако общий характер изменения теплоемкостей в зависимости от температур узнается легко по кривой теплосодержания, и сразу можно по ней сказать, уменьшается или увеличивается c_p , соответственно температурам: об этом прямо свидетельствует выпуклость кривой в ту или другую сторону.

Из своих опытов Дюшен вывел заключения, прямо противоположные данным Мюнхенских опытов, а именно: 1) теплоемкость c_p уменьшается с увеличением давления вблизи области насыщения и 2) теплоемкость для всех давлений возрастает с температурой, как и в совершенных газах. Мы приводим пока схему изменения теплоемкостей по Дюшену. Здесь (черт. 25) также на оси абсцисс откладываются температуры, на оси ординат — теплоемкости; пунктиром

изображена линия сухого насыщения, а сплошными кривыми — теплоемкости для соответственных давлений, обозначенных числами 1, 2.... Собственно Дюшен производил опыты в пределах от 1 до 7 атмосфер, и, следовательно, линии 10, 15 и 20 атмосфер представляют уже экстраполяции. Как было сказано, числовые значения теплоемкостей получены по методу касательных из кривых теплоемкостей. Поэтому схема дает главным образом общий характер изменения теплоемкостей, и мы видим, что вблизи области насыщения теплоемкости уменьшаются с увеличением давления. Но все они увеличиваются с повышением температуры. Дюшен считает воз-



Черт. 25.

можным, что после достижения известной температуры (например 350° С) теплоемкости начинают увеличиваться с давлением, при чем эта температура может несколько разниться для различных давлений. Например, теплоемкость для 2 атмосфер становится большей, чем теплоемкость для 1 атмосферы после температуры около 300° С и т. д. Но все эти разницы между теплоемкостями постепенно сглаживаются, и направление, так сказать, общего потока теплоемкостей дано у него после температуры в 350° С одной сплошной линией, медленно повышающейся с повышением температуры.

Эта схема наглядно показывает, как перегретый пар своими свойствами постепенно переходит в совершенный газ по мере удаления от области насыщения. Как уже сказано, нельзя требовать от этой

схемы точных числовых данных для c_p , но общий характер их изменения вполне может быть дан по кривым, изображающим теплосодержание пара при различных давлениях и температурах, а эти кривые получены Дюшеном из непосредственных данных его опытов.

Таким образом, мы имеем здесь опять противоположность между данными Мюнхенскими и данными Дюшена. Но относительно зависимости между p , v и T мы видели, что в результаты опытов Дюшена несомненно должны были вкратиться ошибки, вследствие косвенного определения массы сжимаемого пара, и поправка в значении численном этой массы могла сблизить результаты его опытов с Мюнхенскими. Здесь в вопросе о теплоемкостях, правда, имеется косвенное их определение, но теплосодержание определялось непосредственно, а его определение по существу проще непосредственного определения самих теплоемкостей: все тепло пара находилось в конце концов при помощи обычного калориметра. Нужно было только точное наблюдение температуры и давления перегретого пара и тщательное введение всех поправок на потери в окружающую среду. Но наблюдение температуры у Дюшена, как мы видели, отличается необычайной точностью; для наблюдения давления имелись два манометра, а введение поправок на потери дело обычного физического экспериментирования. Следовательно, эти опыты Дюшена могут заслуживать доверия.

Но тогда является вопрос, каким образом Мюнхенские экспериментаторы могли впасть в такие погрешности, и не имеется ли опять какого-нибудь указания, которое объединило бы до известной степени противоположности тех и других опытов. Сравнивать, разумеется, нужно однородные величины, а потому в этом вопросе нужно взять сравнение не отдельных значений теплоемкостей, а сравнение теплосодержаний, так как теплоемкости у Дюшена определены косвенно, методом касательных, и не однородны с Мюнхенскими, определенными непосредственно, вычисление же теплосодержания по теплоемкостям для Мюнхенских данных не может ввести существенных ошибок.

Но прежде детального сравнения кривых теплосодержания, мы разберем вообще вопрос, как выражается теплосодержание, а также энтропия и внутренняя энергия при данном характеристическом уравнении. Мы возьмем характеристическое уравнение с поправочным членом общего вида.

Из опытов Дюшена над зависимостью между p , v и T все-таки с несомненностью выяснилось, что поправочный член является функцией давления и температуры. Поэтому его можно представить разложенным по степеням p с коэффициентами, зависящими лишь от T . Степени могут быть целые или дробные, положительные или отрицательные, а коэффициенты явятся убывающими функциями T . Тогда характеристическое уравнение представится в таком общем виде:

$$pv = RT - p[f_1 + (p+a)^m f_2 + (p+b)^n f_3 + \dots].$$

Здесь $m, n, \dots$ могут быть и целыми и дробными, положительными и отрицательными, $f_1, f_2, \dots$ — убывающие функции температуры, $a, b, \dots$ — числовые постоянные. Этот вид уравнения обнимает собою разные, предложенные для водяных паров, уравнения, как-то: Календара, Линде, Дюринга, старое уравнение Цейнера и новые попытки уравнений, например Эйхельберга. Имеем далее:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{AT}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = AT \left\{ f_1'' + (p+a)^m f_2'' + \dots \right\}$$

Интегрируя, получаем отсюда:

$$c_p = \varphi_1(T) + AT \left\{ p f_1'' + \frac{(p+a)^{m+1}}{m+1} f_2'' + \dots \right\},$$

где $\varphi_1(T)$ — произвольная функция от T , определяемая по опытным данным относительно зависимости c_p от температур; по аналогии с совершенными газами можно предположить эту функцию линейной или же второй степени. Определим теперь теплосодержание. Для изменения теплосодержания мы имели выражение:

$$di = c_p dT + A \left[v - \frac{T}{\frac{\partial T}{\partial v}} \right] dp;$$

но объем у нас выражается соотношением:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\varphi}{p},$$

и отсюда, взяв частную производную по v , получим:

$$p = R \frac{\partial T}{\partial v} - \frac{\partial \varphi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial v}.$$

Определяя здесь $\frac{\partial T}{\partial v}$ и вставляя выражение v и $\frac{\partial T}{\partial v}$ в выражение di , имеем:

$$di = c_p dT + \frac{A}{p} \left(T \frac{\partial \varphi}{\partial T} - \varphi \right) dp.$$

Подставляя сюда выражение добавочного члена φ , можем написать, приняв еще во внимание найденное выражение c_p :

$$di = \varphi_1(T) dT + AT dT \left\{ pf_1' + \frac{(p+a)^{m+1}}{m+1} f_2'' + \dots \right\} + \\ + A \left\{ T(f_1' + (p+a)^m f_2' + \dots) - (f_1 + (p+a)^m f_2 + \dots) \right\} dp.$$

Выражение является, несомненно, полным дифференциалом, и, интегрируя, получаем:

$$i = \Phi_1(T) + A \left\{ \left(pf_1' + \frac{(p+a)^{m+1}}{m+1} f_2' + \dots \right) T - pf_1 - \right. \\ \left. - \frac{(p+a)^{m+1}}{m+1} f_2 - \dots \right\} + \text{const.}$$

Здесь через $\Phi_1(T)$ обозначена интегральная функция от $\varphi_1(T) dT$.

Если имеем процесс при постоянном давлении и требуется определить теплосодержание для какой-нибудь температуры, то мы можем определить постоянное, введя теплосодержание сухого насыщенного пара при том же давлении.

Обозначим для краткости множитель при A , являющийся функцией p и T , через $\Phi_4(p, T)$, температуру насыщения через T_s , тогда получаем:

$$i_s = \Phi_1(T_s) + A\Phi_4(p_s, T_s) + \text{const.},$$

где i_s — теплосодержание сухого насыщенного пара при рассматриваемом давлении; оно находится, как мы знаем, по таблицам для насыщенного пара. Из этого соотношения определяем постоянное, именно:

$$\text{const.} = i_s - \Phi_1(T_s) - A\Phi_4(p_s, T_s)$$

и, следовательно, для какой-нибудь температуры при том же давлении имеем:

$$i = \Phi_1(T) - \Phi_1(T_s) + A\Phi_4(p, T) - A\Phi_4(p_s, T_s) + i_s.$$

Нетрудно непосредственно убедиться, что

$$\Phi_1(T) - \Phi_1(T_s) + A\Phi_4(p, T) - A\Phi_4(p_s, T_s) = \int_{T_s}^T c_p dT,$$

т.-е.

$$i = i_s + \int_{T_s}^T c_p dT,$$

что, разумеется, и быть должно, так как идет речь о нагревании при постоянном давлении. Определив выражение теплосодержания, мы можем найти и выражение внутренней энергии, помня связь между этими величинами, т.-е. $i = U + Aprv$. Вычитая, следовательно, из полученного выражения $Aprv$ и заменяя здесь выражение pv через $RT - \varphi$, получим выражение внутренней энергии в функции p и T . Нетрудно в каждом частном случае того или другого характеристического уравнения, на основании сказанного, получить выражение внутренней энергии. Поэтому мы переходим к определению выражения энтропии. Имеем

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - \frac{A dp}{\frac{\partial T}{\partial v}}.$$

Здесь

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{R - \frac{\partial \varphi}{\partial T}}$$

или

$$\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial v}} = \frac{1}{p} \left(R - \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right) = \frac{1}{p} \left[R - p [f'_1 + (p + a)^m f'_2 + \dots] \right].$$

Поэтому, принимая опять во внимание выражение c_p , получим:

$$dS = \frac{\varphi_1(T)}{T} dT + A \left[p f''_1 + \frac{(p + a)^{m+1}}{m+1} f''_2 + \dots \right] dT - \frac{AR dp}{p} + A \left[f'_1 + (p + a)^m f'_2 + \dots \right] dp.$$

Выражение также является полным дифференциалом и, называя интегральную функцию от

$$\frac{\varphi_1(T)}{T} dT$$

через $\Phi_3(T)$, получим:

$$S = \Phi_3(T) - AR \ln p + A \left[p f'_1 + \frac{(p + a)^{m+1}}{m+1} f'_2 + \dots \right] + \text{const.}$$

Между выражениями i и S нетрудно усмотреть связь, могущую быть полезной. Предположим, что мы сравниваем теплосодержания

для двух состояний пара с различными давлениями, но одинаковыми температурами. Тогда получаем:

$$i_1 - i_2 = A \left[\left(p_1 f'_1 + \frac{(p_1 + a)^{m+1}}{m+1} f'_2 + \dots - p_2 f'_1 - \frac{(p_2 + a)^{m+1}}{m+1} f'_2 - \dots \right) T - p_1 f_1 - \frac{(p_1 + a)^{m+1}}{m+1} f_2 - \dots + p_2 f_1 + \frac{(p_2 + a)^{m+1}}{m+1} f_2 + \dots \right].$$

Предположим далее, что сравниваем энтропии при тех же условиях; тогда имеем:

$$S_1 - S_2 = -AR \ln \frac{p_1}{p_2} + A \left[p_1 f'_1 + \frac{(p_1 + a)^{m+1}}{m+1} f'_2 + \dots - p_2 f'_1 - \frac{(p_2 + a)^{m+1}}{m+1} f'_2 - \dots \right].$$

Помножив разность энтропий на T и вычитывая из разности теплосодержаний, получим:

$$i_1 - i_2 - \left(S_1 - S_2 + AR \ln \frac{p_1}{p_2} \right) T = -A \left[p_1 f_1 + \frac{(p_1 + a)^{m+1}}{m+1} f_2 + \dots - p_2 f_1 - \frac{(p_2 + a)^{m+1}}{m+1} f_2 - \dots \right].$$

Назовем функцию

$$A \left\{ p f_1 + \frac{(p + a)^{m+1}}{m+1} f_2 + \dots \right\}$$

через $\Phi_2(p, T)$; имеем очевидное соотношение:

$$p \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} = A\varphi,$$

где φ попрежнему — поправочный член в характеристическом уравнении. Следовательно, получаем соотношение:

$$\left(S_1 - S_2 + AR \ln \frac{p_1}{p_2} \right) T - i_1 + i_2 = \Phi_2(p_1, T) - \Phi_2(p_2, T).$$

Это соотношение можно вывести и из общих выражений для теплосодержания и энтропии. В самом деле, имеем:

$$di = dQ + Avdp \quad \text{и} \quad dQ = TdS,$$

отсюда

$$di = TdS + Avdp.$$

Интегрируя при $T = \text{const.}$, получим:

$$i_2 - i_1 = T(S_2 - S_1) + A \int v dp.$$

Но по характеристическому уравнению имеем:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\varphi}{p}.$$

Вставляя значение v в полученное равенство и произведя действия, получаем:

$$i_2 - i_1 = T(S_2 - S_1 + AR \ln \frac{p_2}{p_1}) - \Phi_2(p_2, T) + \Phi_1(p_1, T),$$

т.-е. выведенное выше соотношение. Здесь функция Φ_2 определяется тем же условием:

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial p} = A \frac{\varphi}{p}.$$

Предположим теперь, что мы можем вычислить энтропии и теплосодержание для двух различных каких-нибудь давлений и целого ряда температур и составить соответственные таблицы теплосодержаний и энтропий в зависимости от температур для этих давлений. Тогда, согласно приведенному соотношению, мы можем найти разности значений функции Φ_2 для этих давлений и целого ряда температур. Предположим далее, что мы в состоянии проделать это для ряда давлений, т.-е. можем сравнивать теплосодержание и энтропии для целого ряда давлений и температур, тогда соответственно мы будем в состоянии находить и целый ряд разностей значений Φ_2 для какой-нибудь температуры и ряда давлений.

Представим себе теперь координаты, в которых на оси абсцисс откладываются давления, а на оси ординат — разности между значениями Φ_2 для одной атмосферы и значениями Φ_2 для двух, трех и т. д. атмосфер при какой-нибудь определенной температуре. Тогда мы получим кривую разностей Φ_2 при этой температуре, и уравнение

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial p} = A \frac{\varphi}{p}$$

говорит, что тангенс угла наклона касательной к этой кривой с осью абсцисс даст нам значение $A \frac{\varphi}{p}$ для давления, соответствующего точке, где проведена касательная, и для температуры, соответствующей начерченной кривой. Таким образом теоретически

представляется возможным подыскать ряд значений дополнительного члена в характеристическом уравнении, если мы только подсчитаем ряд значений i и S для различных температур и давлений. Но энтропии и теплосодержания мы можем подсчитать, если знаем теплоемкости для различных температур и давлений. Возьмем для примера теплоемкости, полученные из опытов Кноблауха и др. Мюнхенской Технической лаборатории и приведенные ранее на черт. 24, и предположим, что мы желаем вычислить теплосодержание для давления в 8 атмосфер, предполагая, разумеется, теплосодержание на верхней пограничной кривой известным. Тогда рядом ординат, проведенных через каждые 10 или 20 градусов, разбиваем кривую c_p для 8 атмосфер на участки, которые могут считаться за прямолинейные. В каждом из этих участков узнаем среднюю теплоемкость, взяв ординату середины участка, и, помножая эту теплоемкость на 10 (или 20) градусов, узнаем приращение теплосодержания для давления 8 атмосфер при изменении температуры, например, с 200° до 210° (или 220°). Поступая подобным образом начиная от линии сухого насыщения, мы можем последовательно подсчитать изменение теплосодержания для последовательно возрастающих температур, а следовательно составить таблицу теплосодержаний при различных температурах для давления в 8 атмосфер. Подобным же образом найдем теплосодержание и для других давлений. Затем можем вычислить соответственно и энтропии. Имеем по линии постоянного давления $dQ = c_p dT$, следовательно,

$$dS = \frac{c_p dT}{T}.$$

Для вычисления изменения энтропии между каждыми 10 (или 20) градусами принимаем опять участок кривой c_p за прямолинейный; тогда, называя значение c_p для границ этого участка через c_{p_1} и c_{p_0} , а соответственные температуры через T_1 и T_0 , имеем для какого-нибудь c_p в рассматриваемом участке:

$$c_p = c_{p_0} + \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} (T - T_0),$$

где T — температура, соответствующая c_p . Следовательно, производя интегрирование в пределах рассматриваемого участка, имеем изменение энтропии

$$S_1 - S_0 = \left[c_{p_0} - \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} T_0 \right] \ln \frac{T_1}{T_0} + c_{p_1} - c_{p_0}.$$

Обозначив среднюю теплоемкость рассматриваемого участка через c_{p_m} , имеем:

$$c_{p_m} = c_{p_0} + \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} (T_m - T_0)$$

и, следовательно,

$$c_{p_0} - \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} T_0 = c_{p_m} - \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} T_m,$$

а потому

$$S_1 - S_0 = \left[c_{p_m} - \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} T_m \right] \ln \frac{T_1}{T_0} + c_{p_1} - c_{p_0}.$$

Но, с другой стороны, имеем обычное разложение:

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_1}{T_0} = \ln \frac{1 + \frac{T_1 - T_m}{T_m}}{1 - \frac{T_1 - T_m}{T_m}} &= 2 \left\{ \frac{T_1 - T_m}{T_m} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_1 - T_m}{T_m} \right)^3 + \right. \\ &\left. + \frac{1}{5} \left(\frac{T_1 - T_m}{T_m} \right)^5 + \dots \right\} \end{aligned}$$

здесь T_m — средней температуре участка.

Заменяя сначала $\ln \frac{T_1}{T_0}$ этим разложением и произведя сокращения, получаем:

$$\begin{aligned} S_1 - S_0 &= c_{p_m} \left\{ \frac{2(T_1 - T_m)}{T_m} + \frac{2}{3} \left(\frac{T_1 - T_m}{T_m} \right)^3 + \dots \right\} - \\ &- \left\{ \frac{2}{3} \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} \cdot \frac{(T_1 - T_m)^3}{T_m^2} + \dots \right\}, \end{aligned}$$

т.-е.

$$\begin{aligned} S_1 - S_0 &= c_{p_m} \ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{2}{3} \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{T_1 - T_0} \cdot \frac{(T_1 - T_m)^3}{T_m^2} - \dots = \\ &= c_{p_m} \ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{2}{3} \frac{c_{p_1} - c_{p_0}}{8} \cdot \frac{(T_1 - T_0)^2}{T_m^2} - \dots \end{aligned}$$

так как

$$2(T_1 - T_m) = T_1 - T_0.$$

Но, взяв несколько примеров для теплоемкостей, данных Мюнхенскими опытами, убеждаемся, что члены выражения $S_1 - S_2$, стоящие

непосредственно за первым членом $c_{pm} \ln \frac{T_1}{T_0}$, влияют лишь на 6-й знак после запятой, и поэтому, взяв $c_{pm} \ln \frac{T_1}{T_0}$, мы имеем изменение энтропии с точностью до 5-го знака. При этом лучше брать разность $T_1 - T_0$ в 10 градусов, а не в 20, как это делает Бантлин. Таким путем вычисляем последовательно изменения энтропии, идя по кривой c_p для какого-нибудь давления от точки сухого насыщения, и, следовательно, получим и самые величины энтропии, зная величину ее в точке сухого насыщения, т.-е., правильное, превышение ее величины над величиною для жидкости при 0° Цельсия. Прделав это для различных давлений, получаем таблицу энтропий параллельно с таблицей теплосодержаний для различных давлений и температур. Имея такие таблицы, мы можем теперь сравнивать теплосодержание и энтропии для различных давлений при одной и той же какой-нибудь температуре и, следовательно, воспользоваться соотношением:

$$\left(S_1 - S_2 + AR \ln \frac{p_1}{p_2}\right) T - i_1 + i_2 = \Phi_2(p_1, T) - \Phi_2(p_2, T)$$

для определения разности значений функции Φ_2 .

Возьмем для примера температуру в 170° Цельсия или 443° абсолютных. Для этой температуры и давления в одну атмосферу теплосодержание определяется вышеуказанным способом в 673,07 калории (т.-е. превышение теплосодержания при 443° над теплосодержанием при 273° воды, как обычно). Для той же температуры и давления в 2 атмосферы та же величина определяется в 671,45 калории.

Получаем разность между i_1 и i_2 в 1,62 калорий. Энтропия для одной атмосферы и температуры в 443° найдена в $1,8444 \frac{\text{калории}}{\text{градус}}$, для двух атмосфер в $1,7651 \frac{\text{калории}}{\text{градус}}$, следовательно, имеется разность $S_1 - S_2 = 0,0793$. Далее, предполагаем $R = 47 \frac{\text{кг-м}}{1^\circ}$, как и у Календара, тогда величина AR получится в $0,11007 \frac{\text{калории}}{1^\circ}$, а $(-AR \ln 2)$ определится в $-0,0763$, и вся величина $\left(S_1 - S_2 + AR \ln \frac{p_1}{p_2}\right) T$ даст 1,33 калории.

Таким путем получим $\Phi_2(p_2, T) - \Phi_2(p_1, T) = 0,29$ калории для этого случая. Для давлений 4 атмосферы и 1 атмосферы получится подобная же разница значений Φ_2 в 0,84 калории; для 6 атмосфер и 1 атмосферы — в 1,5 калории и, наконец, для давлений

сухого насыщения и 1 атмосферы — разница в 2,26 калории. Представим теперь себе систему координат, где на абсциссах откладываются давления, а на ординатах — разницы значений Φ_2 , получим кривую для 443° (см. далее черт. 26). Попробуем вычислить по этой кривой величину добавочного члена в характеристическом уравнении для $T = 443^\circ$ абсолютных и $p = 7$ атмосферам. Для этого, по сказанному выше, нужно провести касательную к кривой в точке ее, где ордината, соответствующая 7 атмосферам, ее пересекает, и найти тангенс наклона этой касательной к оси абсцисс. Но по характеру самой кривой видно, что тангенс, равный $\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}$, может быть с достаточной точностью заменен дробью $\frac{\Delta \Phi_2}{\Delta p}$, где $\Delta \Phi_2$ — разность между значениями Φ_2 для 8 и 6 атмосфер, а $\Delta p = 8 - 6 = 2$ атмосферам.

По масштабу чертежа имеем для данного случая $\Delta \Phi_2 = 0,7$ калории и, следовательно, получаем:

$$\frac{\Delta \Phi_2}{\Delta p} = \frac{0,7}{20000} = A \frac{\varphi}{p}.$$

Откуда получим:

$$\frac{\varphi}{p} = 0,0149 \text{ куб. м}$$

и, следовательно, объем перегретого пара для этого случая определится из соотношения:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\varphi}{p} = \frac{47 \cdot 443}{70000} - 0,0149 = 0,2825 \text{ куб. м.}$$

Сравним полученную величину с величинами, даваемыми различными исследователями. По таблице Якоба, составленной на основании тех же теплоемкостей по методу, о котором речь будет впереди, имеем для данного случая $v = 0,2832$ куб. м. Кноблаух дает уравнение, составленное на основании таких же величин c_p ; по этому уравнению получаем $v = 0,2827$ куб. м. Наконец, по Календару имеем $v = 0,2835$. Все значения хорошо согласуются между собою, колеблясь около $v = 0,283$ куб. м; только Календаровское дает значение уже в сторону $v = 0,284$ куб. м, но и это, разумеется, может считаться хорошей согласованностью, даже если принять в основу величину Кноблауха. Итак, мы видим, что кривая разностей значений функции Φ_2 может дать понятие о величине добавочного члена в характеристическом уравнении, и на черт. 26 приведены кривые для температур 130° , 170° , 200° и 220° Цельсия. Самый характер этих кривых указывает, что

вместо проведения касательных и отыскания $\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}$ достаточно вычислить $\frac{\Delta \Phi_2}{\Delta p}$, как это было сделано в предыдущем примере.

Но тогда собственно не нужно и вычерчивать кривые, а просто имея таблицы для теплосодержаний и энтропий, мы высчитываем для различных давлений при какой-нибудь температуре значения $\frac{\Delta \Phi_2}{\Delta p}$ и таким путем узнаем величину $A \frac{\varphi}{p}$. Например, чтобы иметь эту величину для 220° и 15 атмосфер, высчитываем по таблицам, согласно формуле, разность значений Φ_2 между 14 и 1 атмосферами, затем разность значений между 16 и 1 атмосферами, далее составляем разность $\Delta \Phi_2$ для 16 и 14 атмосфер и делим на 20 000, получаем значение $A \frac{\varphi}{p}$ для 15 атмосфер и 220° Цельсия. Можно было бы сказать, что скорее прямо вычислить $\Delta \Phi_2$ между 16 и 14 атмосферами, если у нас имеются таблицы теплосодержаний и энтропий. К сожалению, характер кривых c_p по Мюнхенским данным таков, что разница в теплосодержаниях и энтропиях для двух соседних давлений уменьшается с повышением температуры, и формула для вычислений разности значений функции Φ_2 перестает давать отчетливые значения, особенно вследствие неизбежных округлений при отбрасывании лишних знаков, если мы непосредственно вычисляем разности функций Φ_2 для двух соседних давлений. Потому приходится для надежности результата брать сначала разности Φ_1 для давлений, далеко друг от друга лежащих, и затем уже получать разности для соседних давлений, как это было указано на примере. Но это же обстоятельство полагает и предел пользования функциями Φ_2 для выяснения добавочного члена в характеристическом уравнении. Уже после 250° Цельсия значения разностей Φ_2 получаются сравнительно отчетливыми лишь для давлений, далеко от 1 атмосферы лежащих, например, разность для Φ_2 между 1 и 15 атмосферами. Поэтому этот теоретически простой метод в действительности может служить лишь вспомогательным, а также и для контроля при вычислении теплосодержаний и энтропий. Необходимо, следовательно, обратиться к другим методам, если мы желаем по теплоемкостям отыскивать поправочный член. В настоящее время имеется именно стремление таким косвенным путем, т.-е. от теплоемкостей, заключать о виде характеристического уравнения или о величинах добавочного члена. Тогда можно воспользоваться основным уравнением:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{AT}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$$

и здесь можно наметить два пути: один — чисто аналитический и другой — графический. В первом методе мы подыскиваем выражение для c_p такое, которое хорошо представляло бы кривые c_p для различных давлений.

Эти кривые (мы говорим о кривых Кноблауха и других Мюнхенских исследователей) имеют, как справедливо заметил сам Кноблаух, вид гиперболических кривых.

Снижаясь сначала с увеличением температуры, они, повидимому, затем при более высоких температурах общим потоком медленно с температурой повышаются. Кноблаух останавливается на следующей форме c_p :

$$c_p = f(T) + \frac{C}{T - \varphi(p)}.$$

Эта форма может, говорит он, и достаточно хорошо представить кривые, составленные по опытным данным, и удовлетворяет требованию, чтобы в критической точке, т.-е. при температуре 374° Цельсия и давлении 225 атмосфер, $c_p = \infty$.

Не останавливаясь на определении как постоянного C , так и вида функций $f(T)$ и $\varphi(p)$, пойдем дальше в выводе характеристического уравнения. Взяв частную производную по p от c_p , имеем:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{C\varphi'(p)}{[T - \varphi(p)]^2} = \frac{AT}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}.$$

Отсюда имеем уравнение в частных производных:

$$A \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = - \frac{C\varphi'(p)}{T [T - \varphi(p)]^2}$$

и, интегрируя один раз, получим, приведя предварительно правую часть уравнения к виду:

$$- \frac{C\varphi'(p)}{[\varphi(p)]^2} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T - \varphi(p)} + \frac{\varphi(p)}{[T - \varphi(p)]^2} \right],$$

$$A \frac{\partial v}{\partial T} = - \frac{C\varphi'(p)}{[\varphi(p)]^2} \left[\ln \frac{T}{T - \varphi(p)} - \frac{\varphi(p)}{T - \varphi(p)} \right] + f_1(p).$$

Здесь $f_1(p)$ — произвольная функция от p , и для ее определения имеем условие, что при T очень большом перегретый пар обладает свойством совершенного газа. Поэтому, при $T = \infty$, $\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p}$. Так как член в скобках в правой части обращается в 0 при $T = \infty$, то $f_1(p) = \frac{AR}{p}$, и поэтому

$$A \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{AR}{p} - \frac{C\varphi'(p)}{[\varphi(p)]^2} \left[\ln \frac{T}{T - \varphi(p)} - \frac{\varphi(p)}{T - \varphi(p)} \right].$$

Интегрируя еще раз, получаем:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{C\psi'(p)}{A[\varphi(p)]^2} \left[T \ln \frac{T}{T - \varphi(p)} - \varphi(p) \right] + \psi(p).$$

Здесь $\psi(p)$ опять произвольная функция от p , которую нужно уже определить, взяв ряд опытом определенных значений v при разных T и p . Мюнхенские опыты дают значения v в пределах до 180° Цельсия и до 8 атмосфер давления; по ним можно подыскать вид произвольной функции $\psi(p)$. Мы привели целиком вывод Кноблаухом характеристического уравнения и теперь остановимся на некоторых сторонах этого вывода. Прежде всего отметим, что выражение c_p должно удовлетворять требованию $c_p = \infty$ в критической точке. Вполне естественно, конечно, в этом случае ввести в выражение c_p член вида $\frac{C}{T - \varphi(p)}$, знаменатель коего обращается в 0 для критической температуры и критического давления. Но, так как этот знаменатель есть функция двух независимых переменных T и p , то ничто не мешает нам спросить: при каких еще значениях T и p он обращается в нуль? Другими словами: каково геометрическое место на плоскости координат T и p , удовлетворяющее условию $T = \varphi(p)$. Так как c_p не может, кроме как в критической точке, нигде для перегретого пара обращаться в ∞ , то это искомое место точек не может лежать в области перегретого пара, а лишь в области насыщенного пара, где условно можно принять $c_p = \infty$, так как там изотерма совпадает с линией постоянного давления. Но на плоскости координат p и T вся область пара насыщенного представляется одной кривой, именно кривой, дающей зависимость T от p (или наоборот) в паре насыщенном. Отсюда следует, что выражение $T - \varphi(p)$, стоящее в знаменателе члена $\frac{C}{T - \varphi(p)}$, должно обращаться в 0 для всей области насыщенного пара, иначе оно может дать в области перегретого пара ряд точек, где будет $c_p = \infty$. Но этим, во-первых, заранее определяется вид функции $\varphi(p)$, а во-вторых — не только для критической точки, но и для всякой точки верхней пограничной кривой $c_p = \infty$ в перегретом паре. Получается, таким образом, результат, действительности не соответствующий. Можно сказать, что пограничная кривая есть кривая перерыва в явлениях: на бесконечно-малом расстоянии от нее в одну сторону, т.-е. в область насыщенного пара, $c_p = \infty$; на бесконечно-малом расстоянии в другую сторону,

в область перегретого пара — c_p — конечной величине. Все это так но тогда нигде для перегретого пара нельзя принимать $c_p = \infty$, хотя бы это была критическая точка, иначе мы приходим к указанным результатам, противоречащим действительности.

И далее, приняв, что выражение $T = \varphi(p)$ обращается в 0 для критической точки, мы тем самым получаем из характеристического уравнения абсурдный результат, что в этой точке $v = -\infty$, так как $\psi(p)$, выведенное Кноблаухом по Мюнхенским опытам, нигде не обращается в ∞ . Можно, конечно, возразить, что уравнение это имеет лишь ограниченное применение в пределах опытных определений c_p , но тогда совершенно излишне обращаться к критической точке; тогда и выражение для c_p можно подыскать другое, где не имелось бы члена, обращающегося в ∞ . Но раз выражение c_p сообразовано с требованием $c_p = \infty$ для критической точки, мы в праве и характеристическое уравнение, по c_p составленное, распространить на критическую точку; да и самое определение произвольной функции $f_1(p)$ по $T = \infty$ предполагает уже неограниченное ничем применение характеристического уравнения. Заметим, далее, что $\varphi(p)$ в выражении $\frac{C}{T - \varphi(p)}$ у Кноблауха не сообразована с функцией от p , дающей T для насыщенного пара.

В результате, разумеется, мы получаем ряд точек с температурами и давлениями выше критических, где c_p обращается в ∞ , и таким образом получается также ложный результат, что пар перегретый в области, выше критической точки лежащей, приобретает опять свойства пара насыщенного. Это случится, согласно данному Кноблаухом виду функции $\varphi(p)$, например, при $T = 383^\circ$ Цельсия и $p = 245$ атмосферам, при $T = 397^\circ$ Цельсия и $p = 275$ атмосферам и т. д.

Мы говорили уже ранее, что не следует вводить без нужды математические условности в явления действительные, где мы не можем наблюдать $c_p = \infty$, и нельзя искусственно непрерывными функциями характеризовать явления, по существу прерывные. Попытка Кноблауха вывести уравнение перегретого пара на основании применения чисто математических условностей служит, как мы теперь видим, весьма наглядным подтверждением справедливости высказанных нами положений. Уравнение Кноблауха может, конечно, давать хорошие совпадения с найденными им опытными величинами c_p , но им можно пользоваться лишь в пределах его опытов,

так как пользование им в областях, лежащих за пределами его опытов, может повести, как мы уже видели, к результатам ложным. Разумеется, это можно сказать про всякое эмпирическое уравнение, например, Календара, Дюринга и др., но эти уравнения не основаны на положениях рискованных и не могут дать нигде результатов прямо абсурдных. Если применить уравнение Календара к критической точке, то получим объем $v = 0,0105$ куб. м — результат, конечно, не совпадающий с действительностью, так как он предполагает слишком большое увеличение коэффициента расширения жидкости. Этот результат служит нам только указанием, что, чем мы ближе подходим к критической точке, тем большие поправки должны были бы вводить в уравнение Календара, и таким путем мы выясняем возможную область применения этого уравнения и даже, может-быть, возможные поправки в этом уравнении. Но когда получается $v = -\infty$, то нельзя даже сказать, где прекращается возможность применения этого уравнения и какие поправки ввести в него. Так как, кроме того, уравнение Кноблауха отличается сложным построением и пользование им требует довольно сложных вычислений, то оно является довольно неудобной интерполяционной формулой и может служить лишь для проверки некоторых определений в пределах опытов Кноблауха, если, разумеется, считать эти опыты вполне решающими вопрос о теплоемкостях, хотя бы и в узких пределах. Поэтому мы не будем больше останавливаться на нем, но на всякий случай даем выражение входящих в него функций по Кноблауху:

$$\varphi(p) = 588,97 + 0,37354 p \cdot 10^{-4} - \frac{6310,3}{18,165 + p \cdot 10^{-4}}$$

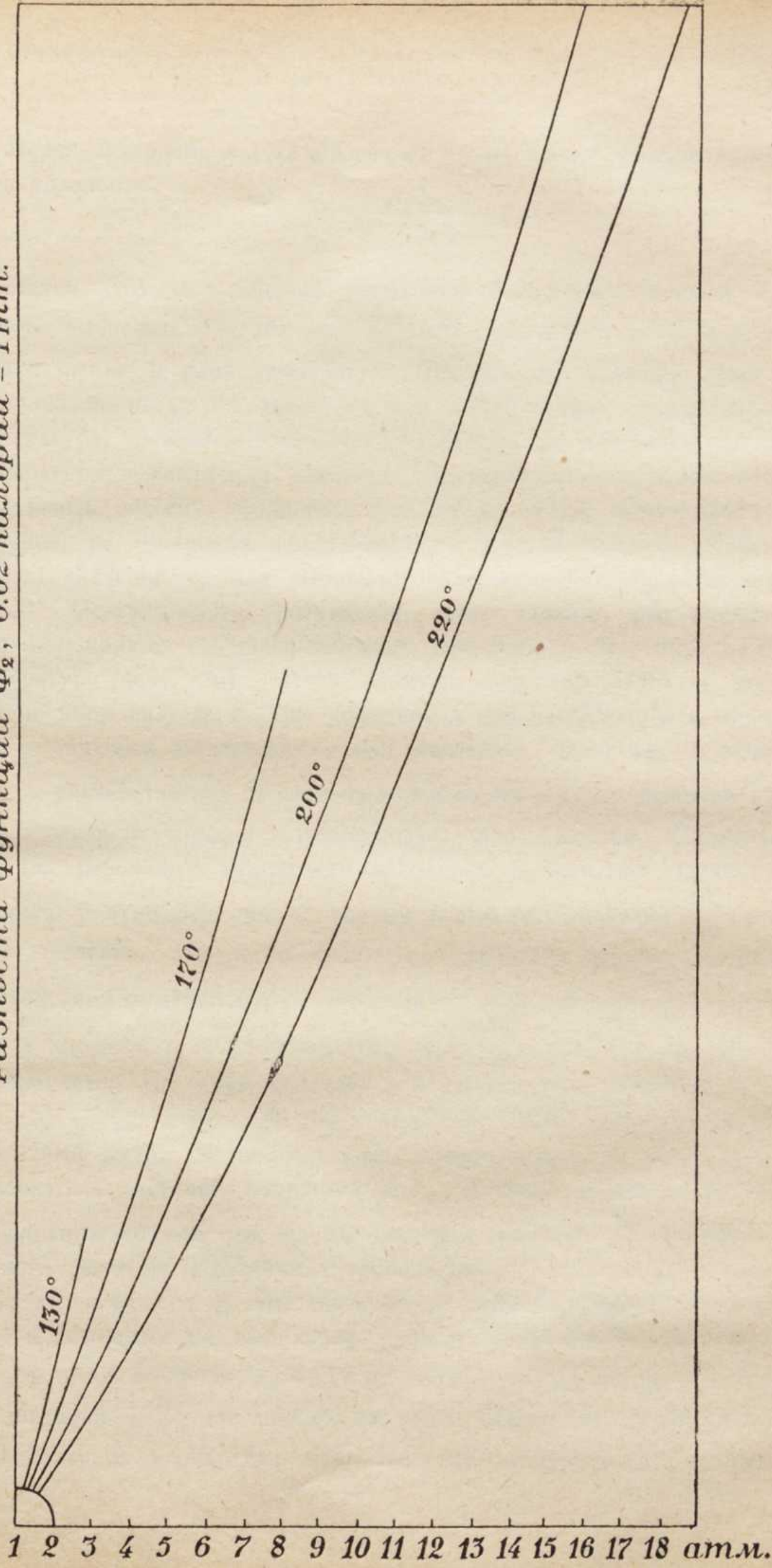
$$f(T) = 0,3391 + 0,000197 T - \frac{12,8}{T - 256,4}$$

$$\psi(p) = 0,01151 + 0,0000257 p \cdot 10^{-4} + \frac{0,438}{15,3 + p \cdot 10^{-4}}.$$

$$C = 20\,33; \quad R = 47,1.$$

Здесь p берется, как обычно, в килограммах на квадратный метр и, следовательно, $p \cdot 10^{-4}$ просто дает число атмосфер. Абсолютная температура принята лежащей своим нулем на $273,1^\circ$ ниже нуля Цельсия. Для всех этих функций составлены Кноблаухом таблицы, что несколько облегчает вычисление.

Разности функций Φ_2 ; 0.02 калории = 1 мм.



Перейдем теперь к графическому приему решения основного уравнения

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{AT}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}.$$

Прием этот был впервые применен Я ко б о м. Сначала мы должны вычислить ряд значений $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$ для какого-нибудь определенного давления и ряда температур. Так как эти значения зависят от производной c_p по давлению при какой-нибудь определенной температуре, то необходимо составить график c_p для какой-нибудь температуры и различных давлений. Другими словами, нужно себе представить систему координат, где на абсциссах откладываются давления, на ординатах теплоемкости, и в этой системе провести кривую значений c_p для выбранной нами температуры, например, в 200° Цельсия. Это, разумеется, легко сделать, раз имеются основные кривые c_p для различных давлений, в зависимости от температур (черт. 26). Имея кривую, например 200° , в этой системе координат p, c_p , мы проводим к ней касательную в точке, соответствующей желательному нам давлению, например, 5 атмосфер, и узнаем тангенс ее наклона к оси p , это и будет значение $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ для давления 5 атмосфер и температуры 200° Цельсия. Проведя это для различных температур и одного и того же давления, например 5 атмосфер, мы и получим целый ряд значений $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ для этого давления. Но легко видеть по характеру кривых, данных Мюнхенскими опытами для c_p , что тангенс угла, дающий $\frac{\partial c_p}{\partial p}$, может быть с хорошей точностью выражен через $\frac{\Delta c_p}{\Delta p}$, где Δc_p — разность теплоемкостей для двух соседних с 5 атмосферами давлений, т.-е. $\Delta c_p = c_{p6} - c_{p4}$, а $\Delta p = 60\,000 - 40\,000 = 20\,000$ килограммов на квадратный метр. В таком случае, следовательно, не приходится пользоваться системой координат p, c_p , а прямо можно составить по основным кривым, для c_p данным, ряд значений $\frac{\Delta c_p}{\Delta p}$ для желательного давления и различных температур.

Разделив каждое из этих значений на соответствующие T , далее на A и помножив на выбранное нами p , получаем ряд значений $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$ для этого давления. Можно и не множить на p — тогда получим ряд значений $\frac{1}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$ для данного давления. Теперь для графического интегрирования необходимо взять систему координат, где на оси

абсцисс были бы отложены абсолютные температуры, а по оси ординат — значения $\frac{1}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$ для данного давления, например, 5 атмосфер.

Тогда получим кривую A_5 (черт. 27) значений $\frac{1}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$ для 5 атмосфер.

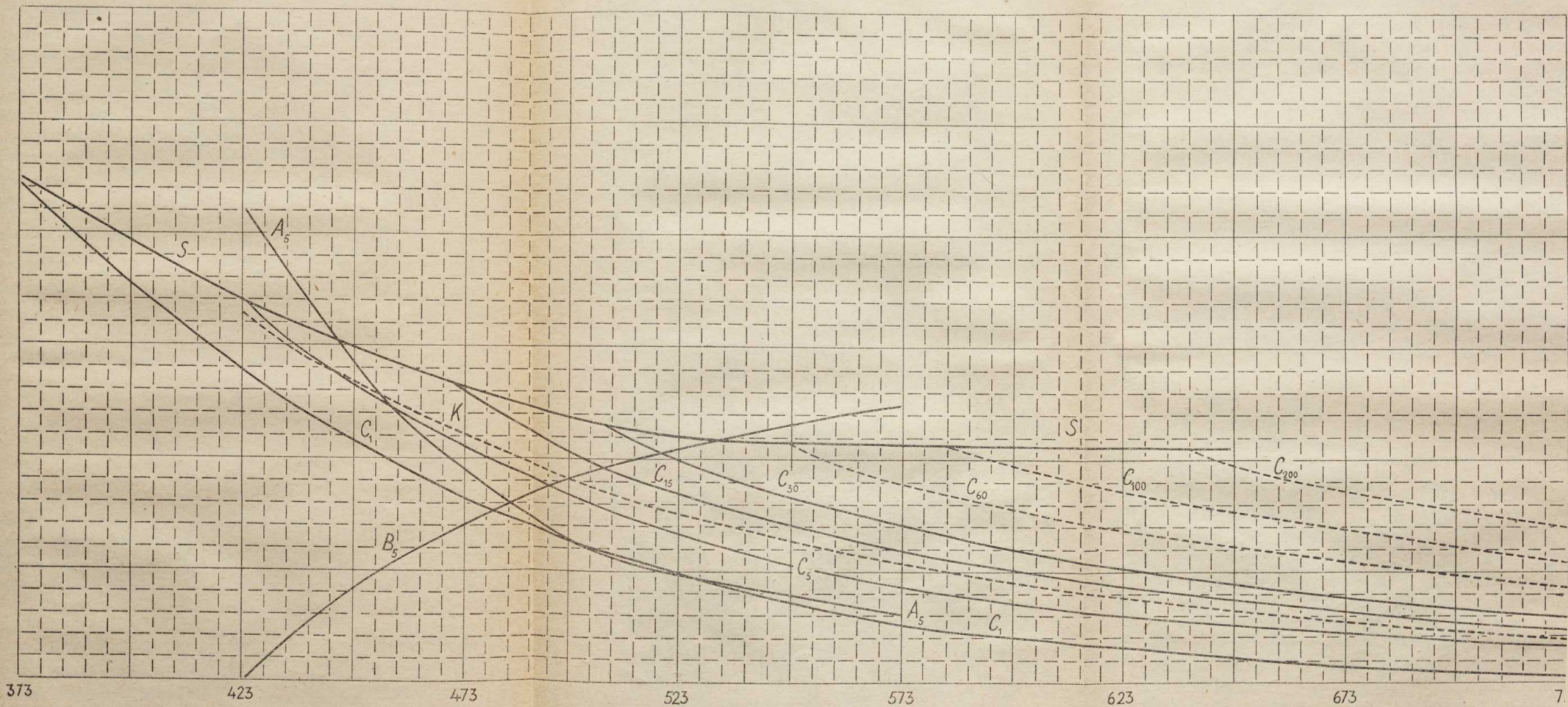
Для примера посмотрим, какова будет ордината этой кривой для температуры 473° абсолютных. По таблице теплоемкостей c_p находим для этой температуры разность $c_{p6} - c_{p4}$, равную $0,021 \frac{\text{калории}}{1^\circ}$, но при делении на A получим уже 8,967 килограммометров на 1° ; далее, при делении на 2 атмосферы и $T = 473^\circ$ получим $0,0095 \cdot 10^{-4} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{(\text{1}^\circ)^2}$. Для масштаба ординат взят $1 \text{ мм} = 0,0002 \cdot 10^{-4} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{(\text{1}^\circ)^2}$ и потому отложено 47,5 мм. При интегрировании по T при постоянном p имеем равенство

$$\int_{T_0}^T \frac{1}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} dT = \frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T} - \frac{1}{p} \left(\frac{\varphi}{\partial T} \right)_{T_0}$$

или

$$\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{1}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} dT.$$

Равенство указывает, что для получения значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ при каком-либо значении T нужно начальное значение $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ сложить с площадью, ограниченной кривой $\frac{1}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$, начальной ординатой T_0 , ординатой, соответствующей температуре T , и осью абсцисс. Но нужно заметить, что величина $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ должна быть по существу отрицательной, так как функция $\frac{\varphi}{p}$ является убывающей функцией температуры; поэтому и начальная величина $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ тоже отрицательна; между тем площадь — положительна, так как величина $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ по опытам Мюнхенским является положительной. Следовательно, алгебраическое сложение сведется к арифметическому вычитанию, и, значит, нужно сказать так: чтобы получать значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ для различных температур — значения по существу отрицательные — нужно из начального значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ последовательно вычитать площади, ограниченные кривой $\frac{1}{p} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}$, начальной ординатой, последова-



тельно ординатами для различных T и осью абсцисс. Начальная ордината предполагается, конечно, для точки, соответствующей степени сухого насыщения.

Но начальное значение для $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ нам пока неизвестно, и потому мы строим предварительно кривую, дающую своими ординатами указанные площади, т.-е. так называемую интегральную кривую для кривой A_5 . Для этого, как обычно, принимаем участки кривой A_5 между каждыми, скажем, 10° за прямолинейные, намечаем средние ординаты этих участков и множим их значения на 10° , и, последовательно складывая произведения, получаем постепенно ординаты интегральной кривой B_5 . Масштаб для этих ординат взят: $1 \text{ мм} = 0,02 \cdot 10^{-4} \frac{\text{куб. м}}{1^\circ}$. Обозначим начальную величину $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ через x , а какую-нибудь ординату кривой B_5 через y , тогда имеем по абсолютной величине: $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T} = x - y$. Равенство указывает, что значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ по абсолютной величине будут даваться ординатами кривой B_5 , если ось абсцисс отнести вверх на величину x . Так как $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ — отрицательно, то начальное значение, т.-е. x , следовательно, должно быть больше различных y .

Равенство алгебраически напишется:

$$\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T} = -x + y.$$

Помножая его на dT и интегрируя для $p = \text{const.}$, получаем:

$$\frac{\varphi}{p} = -x(T - T_0) + \int_{T_0}^T y dT + \frac{\varphi_0}{p},$$

где $\frac{\varphi_0}{p}$ — значение $\frac{\varphi}{p}$ для начальной температуры, т.-е. температуры сухого насыщения. Обозначая через f_T площадь, ограниченную кривой B_5 , начальной ординатой — в этом случае она $= 0$, — основной осью абсцисс и ординатой температуры T , имеем:

$$\frac{\varphi}{p} = \frac{\varphi_0}{p} - x(T - T_0) + f_T.$$

Величина $\frac{\varphi_0}{p}$ — известна, так как в таблицах мы можем найти объем сухого насыщенного пара и, следовательно, можем определить, насколько он уклоняется от объема, даваемого уравнением $pv = RT$.

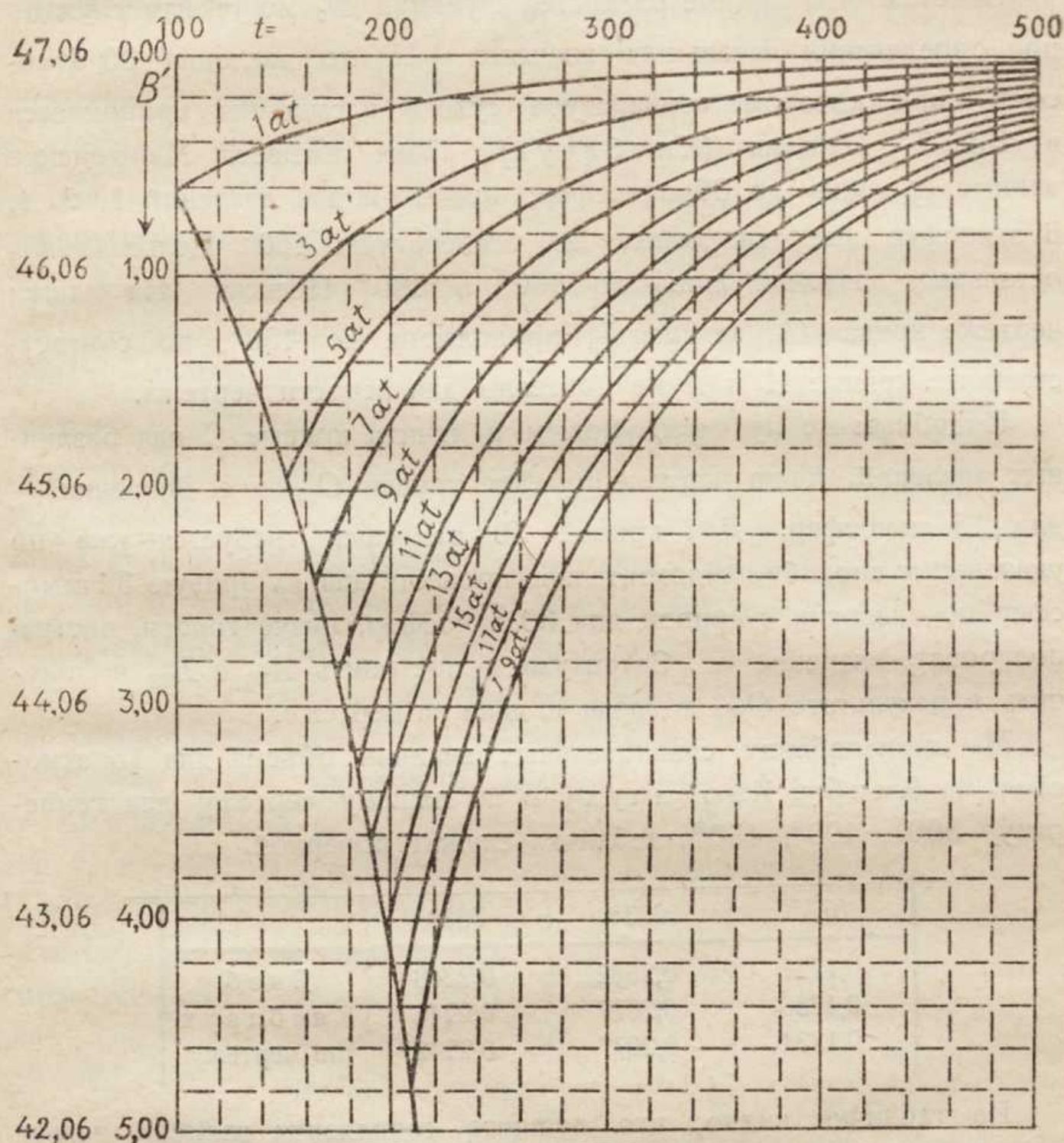
Остается неизвестной только величина x . Но, если бы мы знали еще для какой-нибудь температуры величину $\frac{\varphi}{p}$, то x определился бы, и тогда мы могли бы построить кривую, дающую значение $\frac{\varphi}{p}$ для данного давления и различных температур. Но мы видели, что кривые, дающие значение разностей функции Φ_2 , могут давать значение поправочного члена в характеристическом уравнении, если только температура не превышает 240° или 250° Цельсия. В нашем случае — 5 атмосфер — мы можем даже иметь значение поправочного члена и для нескольких температур, например, для 170° , 200° , 220° (черт. 26). Предварительно определяем последовательно значение f_T , планиметрируя площадь, ограниченную кривой B_5 , осью абсцисс и соответственными ординатами так же, как это мы делали для кривой A_5 , и решаем уравнение относительно x , зная $\frac{\varphi}{p}$ для 170° (443°); для большей надежности определяем x и по значению $\frac{\varphi}{p}$ для 200° (473°).

Может получиться, разумеется, небольшое расхождение, как это всегда бывает, когда имеют дело с эмпирически - построенными кривыми, в этих случаях берут x средним. Для наших 5 атмосфер мы имеем $\frac{\varphi_0}{p} = 168 \cdot 10^{-4}$ куб. м, $\frac{\varphi}{p}$ для 200° получаем равным $107 \cdot 10^{-4}$ куб. м, и, следовательно, получим уравнение:

$$168 \cdot 10^{-4} - x \cdot 48,9 + 19,65 \cdot 10^{-4} = 107 \cdot 10^{-4},$$

так как площадь f_{473} оказывается равной $19,65 \cdot 10^{-4}$ куб. м. Отсюда определяется x приблизительно в $1,65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{куб. м}}{1^\circ}$. Несколько большую величину дает применение такого же уравнения для температуры в 170° , и потому принимаем $x = 1,66 \cdot 10^{-4} \frac{\text{куб. м}}{1^\circ}$. Теперь ничто уже не мешает нам последовательно определять значения $\frac{\varphi}{p}$ для различных температур, и мы получаем кривую C_5 , дающую $\frac{\varphi}{p}$ для 5 атмосфер и температур от точки сухого насыщения до 300° Цельсия. Масштаб для ординат этой кривой принят $1 \text{ мм} = 2 \cdot 10^{-4}$ куб. м. Для пробы возьмем температуру 503° абсолютных. Для нее по кривой C_5 получаем $\frac{\varphi}{p} = 0,0080$ куб. м. Уравнение $pv = RT$ дает для этого давления и температуры $v = 0,4728$ куб. м, следовательно, имеем исправленное $v = 0,4648$ куб. м. Якоб дает величину $0,4645$ куб. м и уравнение Календара — величину $0,4640$. Разумеется, лучшего согласия

нельзя и требовать от графического интегрирования по эмпирическим кривым. Таким путем мы можем получить понятие, какие величины дополнительного члена требуются мюнхенскими данными относительно c_p . Аналогичным путем, с некоторой разницей в опре-



Черт. 28.

делении начального значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$, пошел и Якоб в определении

дополнительного члена. Но он дает кривым не значение $\frac{\varphi}{p}$, а $\frac{\varphi}{T}$.

Если назвать последнюю величину через R_1 , то характеристическое уравнение примет вид: $pv = (R - R_1)T$ или, в написании Якоба, $pv = (B - B_1)T$. Для значений B_1 он и дает для различных давлений

кривые; при этом на оси абсцисс отложены температуры, а на ординатах — значения B_1 для давлений 1, 3, 5 и т. д. атмосфер. Постоянное B Якоб берет не числом 47, а 47,06. Мы даем таблицу кривых Якоба непосредственно за нашим чертежом кривых A , B , C (черт. 28).

Заметим, что кривые разностей функции Φ_2 могут нам служить при определении начального значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \Phi}{\partial T}$ до давления 30 атмосфер, при котором температура сухого насыщения принимается в $232,77^\circ$ Цельсия (Кноблаух). Пока имеются Мюнхенские данные c_p лишь до 30 атмосфер; при этом для давлений 1, 2, 4, 6 атмосфер имеются данные до температуры 450° Цельсия, для остальных давлений лишь до 360° и 380° Цельсия. На нашем чертеже кривая C_5 , дающая $\frac{\Phi}{p}$, продолжена до 450° , но соответственные кривые A и B не показаны для ясности чертежа.

Подобным же путем мы можем получить кривые C для различных давлений, и на чертеже имеется кривая C_{15} , т.-е. значения $\frac{\Phi}{p}$ для 15 атмосфер. Для кривой 30 атмосфер требуется уже по указанному способу предварительно провести для c_p кривую 32 атмосфер по аналогии с кривой для 30 атмосфер, иначе говоря, экстраполировать значение c_p . Затем уже — построить A_{30} и B_{30} и получить в результате C_{30} , которая и дана на чертеже.

Мы даем таблицу сравнительных величин объема для 15 атмосфер по Якобу, Кноблауху и по нашему чертежу для температур 300° , 400° , 450° ; табличка служит проверкой.

573°	673°	723°	
0,1737	0,2082	0,2248	Якоб
0,1736	0,2077	0,2246	Кноблаух
0,1734	0,2077	0,2242	по чертежу

Из таблички видно, что лучшего совпадения величин нельзя и требовать. Но далее, если построим кривую C_{30} , то уже заметно будет влияние экстраполяции; разумеется, получается расхождение. Прилагаем табличку объемов для 30 атмосфер.

523°	573°	673°	723°	
0,0724	0,0838	0,1022	0,1115	Якоб
0,0722	0,0827	0,1005	0,1089	Кноблаух
0,0721	0,0827	0,1016	0,1103	по чертежу.

Объемы, получаемые по чертежу, ближе лежат к объемам по Кн о б л а у х у, нежели объемы, даваемые дополненной С т о д о л о у таблицей Я к о б а.

Но в общем и здесь разница сравнительно невелика. Для получения линии C для 1 атмосферы можем, пользуясь кривыми c_p для 1 и 2 атмосфер, построить кривую C для 1,5 атмосфер и затем уже, зная начальный объем в точке насыщения для 1 атмосферы и, следовательно, начальную величину $\frac{\varphi}{p}$, провести по аналогии и кривую C для одной атмосферы. Из чертежа непосредственно видно, что все кривые C лежат, при выбранном масштабе, близко друг к другу — и тем ближе, чем давление выше. Пользуясь этим обстоятельством, можем поступать следующим образом. Соединим кривой все точки сухого насыщения, — это будет кривая S , дающая значения $\frac{\varphi}{p}$ для точек сухого насыщения при различных давлениях (температурах). Зная соответствие между давлением и температурой в насыщенном паре, определяем для данного давления начальную точку кривой C на кривой S и ведем легко, по аналогии с другими кривыми C , искомую кривую для данного давления. Все эти кривые C постепенно сходятся, по мере увеличения температуры, и вместе с тем приближаются к оси абсцисс, как и следует ожидать: пар постепенно приближается своими свойствами к совершенным газам.

Далее, можно продолжить кривую S за 30 атмосфер и вести ее до критической температуры, а затем провести примерно кривые C для 60, 100 и 200 атмосфер по температурам насыщения. Все это будут уже экстраполяции, по существу уже непозволительные, но теперь весьма часто практикующиеся, за отсутствием соответственных данных опыта. Изображение чертежом кривых C дает для таких экстраполяций почву более удобную, чем кривые Я к о б а. Здесь все-таки приблизительно видно, как могут пойти кривые, дающие значение $\frac{\varphi}{p}$, но, разумеется, эти значения будут лишь гадательными, если даже принять Мюнхенские определения c_p за единственно достоверные.

Мы должны также еще сказать и вообще о подобном косвенном методе определения зависимости между объемом, давлением и температурой в перегретом паре. Мы имели уравнение К а л е н д а р а, оно оказалось не вполне совместимым с Мюнхенскими данными относительно c_p . Теперь мы даем на чертеже вместе с кривыми C и кривую K : эта кривая, пунктирная,

дает значения $\frac{\varphi}{p}$ по Календару, и непосредственно видно, что зависимость дополнительной величины $\frac{\varphi}{p}$ только от температуры, как это имеется у Календара, не подходит к кривым C , составленным по Мюнхенским данным о теплоемкости. Дополнительный член $\frac{\varphi}{p}$ зависит также и от давления. Это будет чертежным изображением того, что мы имели уже табличкой сравнительных величин c_p по Календару и по Мюнхенским данным, а также и табличкой непосредственных определений зависимости между p , v и T . Но эти непосредственные определения, формулированные Линде его уравнением, идут лишь до температуры 180° Цельсия и до давления в 8 атмосфер, т.-е. лишь в весьма ограниченных пределах. Между тем, техника перегретого пара требует теперь данных далеко за пределами этих температур и давлений. И вот на помощь является косвенный метод определения величин $\frac{\varphi}{p}$. Но, как всякий косвенный метод, он сопровождается рядом погрешностей, могущих результаты его сделать весьма неточными. Прежде всего нужно заметить, что сами кривые, дающие величины c_p , содержат в себе известный произвол. Опыты не дают никаких непрерывных кривых, а лишь ряд разрозненных величин, между которыми и проводятся подходящие кривые. Непосредственная ошибка здесь может быть невелика, но она умножается обыкновенно при ряде последующих действий, например, при двойном графическом интегрировании. При аналитическом же методе нужно сначала составить подходящее уравнение для этих эмпирических кривых, что, разумеется, также связано с известными погрешностями. Далее, при всяком интегрировании определение произвольных постоянных или начальных значений, непосредственно не данных, связано с известными предположениями. Например, как мы видели, Кноблаух при первом интегрировании предполагает, что при $T = \infty$ пар обращается в совершенный газ. Это, разумеется, допустимо, но это налагает на уравнение условие применимости его без всяких ограничений. Между тем уравнение составляется лишь в границах опыта, и расширение его на область вне этих границ может повести к результатам совершенно неприемлемым, как это мы и видели. Следовательно, здесь опять источник ошибок. При графическом методе интегрирования неизвестно было при первом интегрировании начальное значение $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$. Мы вышли из этого затруднения тем,

что, зная по функциям Φ_2 некоторые значения $\frac{\varphi}{p}$, получали уравнение (одно или несколько) для определения начального значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$. Однако легко непосредственно убедиться, что небольшие и неизбежные ошибки в определении $\frac{\varphi}{p}$ по функциям Φ_2 ведут к разнящимся значениям начального $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$, а следовательно потом и к разным результатам в построении кривых C . Также и начальные значения $\frac{\varphi}{p}$ на линии сухого насыщения, разнящиеся у разных авторов, поведут при определении начального значения $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ к разнородным результатам. Якоб иначе приходит к определению начального $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$. Он предполагает, что при известной температуре кривые c_p все сходятся в одной точке, т.-е. при этой температуре пар становится уже газом, следовательно, для него при этой температуре $\frac{\partial \varphi}{\partial T} = 0$ и, продолжив кривую значений $\frac{1}{p} \frac{\partial \varphi}{\partial T}$ до этой температуры, мы, конечно, получим начальное значение, названное нами x . Нетрудно, однако, видеть, что в этих предположениях, непосредственно на опыт не опирающихся, и в этих продолжениях эмпирических кривых лежит такой же источник ошибок, как и в методе определения x по функциям Φ_2 , и согласие в определении значений $\frac{\varphi}{p}$, указываемое приведенными выше табличками, вовсе не служит ручательством верности этих определений, а лишь указанием, что ошибки в обоих методах могут быть общими. Необходимо поэтому отбросить всякие косвенные методы и определять непосредственно как теплоемкости, так и зависимость между p , v и T . Тогда получается взаимная проверка результатов, на основании общих уравнений термодинамики. Но вместо определений теплоемкостей лучше определять практически более важную величину, именно теплосодержание, так как в этом случае ошибка будет всегда меньшая: при определении теплоемкостей мы можем говорить только о среднем значении теплоемкости между двумя какими-нибудь температурами и потом уже судить о функциональной зависимости от температуры, при определении же теплосодержания мы прямо имеем в калориметре все, что нужно определить. Поэтому, как уже было сказано, метод Дюшена можно считать более правильным и ближе ведущим к цели.

Мы перейдем теперь к результатам, полученным Дюшеном. На черт. 29 (см. в конце книги) дано изображение величин теплосодержаний в зависимости от температур для различных давлений. Здесь на оси абсцисс отложены температуры Цельсия, на оси ординат — теплосодержания, и показаны кривые для 1, 3, 5 и 7 атмосфер. Кривая для одной атмосферы несколько изменена сравнительно с тем, что имеется у самого Дюшена. На изображении у Дюшена имеются точки, представляющие данные опыта, и между этими точками, как обычно, проведены кривые. Мы провели кривую для одной атмосферы ближе к точкам опытным для высоких температур, нежели это сделано у Дюшена; тогда нужно было бы сдвинуть несколько при высоких температурах и его кривую для двух атмосфер, которую мы на чертеже не показываем. Остальные кривые точно соответствуют Дюшеновским.

Изменение сделано лишь очень малое: например, для температуры 320° Цельсия по кривой, данной Дюшеном, читаем теплосодержание в 754 калорий, но если провести кривую ближе к стоящей у него около этой температуры точке 1, то будем иметь теплосодержание в 751 калории, разница, как видим, меньше 0,4 процента, т.-е. в пределах тех поправок, которые производит сам Дюшен. Кривые проведены сплошной линией. Начинаются они от точек насыщения, и таким образом кривая 1, 3, 5, 7, 20 изображает кривую насыщения в этой системе координат, т.-е. дает теплосодержание сухого насыщенного пара для различных давлений. Величины этих теплосодержаний согласуются с данными Реньо, так как Дюшен придерживается чисел, данных опытами Реньо. Несколько отличные значения даются теперь немецкими исследователями для тепло-содержаний сухого насыщенного пара, и притом эти данные также разнятся между собою: данные, в изданных до 1925 г. в таблицах Молье разнятся от данных Кноблауха; однако для давлений до 20 атмосфер разница не так велика: при 20 атмосферах она составляет 7,2 калории. Поэтому на нашем чертеже изображена параллельно с линией сухого насыщения по данным Реньо до 20 атмосфер лишь линия теплосодержаний по Кноблауху, но начиная от 20 атмосфер нанесены три различных линии: верхняя линия представляет данные и экстраполяции Молье, средняя отчасти принадлежит Кноблауху, отчасти — по данным общества «Атмос», и нижняя — по прежним экстраполяциям Стодоли. Позднейшие данные Стодоли в общем совпадают со средней линией чертежа. Кривые приведены как пример, насколько шатки еще сведения о сухом насыщенном паре:

в области высоких давлений, и как могут расходиться результаты экстраполяций. В области перегретого пара, кроме линий Дюшена, нанесены на чертеже, для сравнения, линии, дающие теплосодержание в функции температуры по данным Кноблауха и др. Линии эти проведены крупным пунктиром и даны лишь для давлений 1 и 20 атмосфер. В то же время по экстраполяции самого Дюшена нанесена линия теплосодержания для 20 атмосфер. При сравнении прежде всего бросается в глаза довольно значительное расхождение линий для 1 атмосферы по Кноблауху и Дюшену, затем очень малое расстояние при более высоких температурах между линиями Кноблауха для давлений 1 и 20 атмосфер.

При высоких температурах теплосодержание пара 1 атмосферы и 20 атмосфер разнятся между собою менее чем на 10 калорий. У Дюшена видно правильное падение теплосодержания с повышением давления при одной и той же температуре, при этом, однако, и у него разница в теплосодержаниях для двух соседних давлений тем меньше, чем выше давление. В той и другой системе кривых имеется все-таки общий результат: теплосодержание перегретого водяного пара при одной и той же температуре падает с повышением давления, у Дюшена более резко, у Кноблауха — менее. Таким образом, несмотря на то, что характер теплоемкостей у Кноблауха и Дюшена прямо противоположен, мы имеем все-таки общий результат однохарактерной зависимости между теплосодержанием и давлением в перегретом паре. Результат этот, впрочем, сам собою понятен по одному только виду кривой теплосодержаний в сухом насыщенном паре, и менее резкая разница у Кноблауха объясняется характером им определенных теплоемкостей. Можно теперь было бы спросить: как влияет характер данных Дюшеном теплосодержаний на возможный вид соответствующего характеристического уравнения. Другими словами, можно было бы решить задачу о нахождении уравнения, соответственного Дюшену, так же, как мы решали это относительно Мюнхенских определений. Здесь можно было бы выходить из следующего соотношения:

$$di = c_p dT + A dp \left(v - \frac{T}{\frac{\partial T}{\partial v}} \right).$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial i}{\partial p} = A \left(v - \frac{T}{\frac{\partial T}{\partial v}} \right);$$

общее характеристическое уравнение $pv = RT - \varphi$ дает:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{R - \frac{\partial \varphi}{\partial T}},$$

как мы уже неоднократно это имели. Производя подстановку и принимая во внимание характеристическое уравнение, получаем:

$$\frac{\partial i}{\partial p} = \frac{A}{p} \left(T \frac{\partial \varphi}{\partial T} - \varphi \right) = \frac{AT^2}{p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\varphi}{T} \right).$$

Следовательно, теперь нужно было бы для какого-нибудь давления определить $\frac{\partial i}{\partial p}$ при различных температурах, и можно было бы так же, как мы делали для теплоемкостей Кноблауха, взять i для двух каких-нибудь давлений, например, 5 и 7 атмосфер, определить последовательно разности $i_7 - i_5$ при различных температурах и, разделив их на Δp , т.-е. на 2 атмосферы, получить значения $\frac{\partial i}{\partial p}$ (разумеется, приблизительно) для давления в 6 атмосфер.

Затем оставалось бы построить кривую с ординатами $\frac{\partial i}{\partial p} \cdot \frac{p}{AT^2}$ и абсциссами абсолютными температурами, и тогда получили бы кривую значений $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\varphi}{T} \right)$.

Производя графическое интегрирование и зная начальное значение $\frac{\varphi}{T}$, например, для сухого насыщения, имели бы кривую значений $\frac{\varphi}{T}$ или затем $\frac{\varphi}{p}$ для 6 атмосфер.

Здесь требуется, таким образом, лишь одно интегрирование для получения значений $\frac{\varphi}{p}$. Еще лучше было бы те же вычисления и построения произвести для двух соседних давлений, например, 5 и 6 атмосфер, и определить кривую значений $\frac{\varphi}{p}$ для 5,5 атмосфер и т. д. Но, с другой стороны, можно было бы просто сравнивать объемы, получаемые соответственно Мюнхенским опытам, с объемами, соответствующими опытам Дюшана. Тогда, принимая во внимание равенство

$$\frac{\varphi}{T} = R - \frac{pv}{T}$$

и отсюда

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\varphi}{T} \right) = -p \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right),$$

получаем:

$$\frac{\partial i}{\partial p} = -AT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right),$$

что мы могли бы получить и прямо из основного соотношения для di . Теперь, имея кривую значений $\frac{\partial i}{\partial p} \cdot \frac{1}{AT^2}$ и построив ее интегральную кривую, получаем:

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{T_0} - y,$$

где y соответственная ордината интегральной кривой. Так как $\frac{\partial i}{\partial p}$ отрицательно, то y является величиной отрицательной, и потому, называя абсолютную величину ординаты интегральной кривой через y_1 , имеем:

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{T_0} + y_1.$$

Уравнение показывает теоретически простой способ отыскания значений удельных объемов. Однако он может быть применен лишь в трех случаях, когда для $\frac{\partial i}{\partial p}$ получаются отчетливые значения. Нельзя сказать, чтобы мы имели вполне отчетливые значения $\frac{\partial i}{\partial p}$ по диаграмме для теплосодержаний, данной Дюшеном, а потому результаты этого косвенного метода определения удельных объемов не могут быть вполне удовлетворительны. Можно заранее сказать, что при высоких температурах объемы, соответствующие опытам Дюшена, будут больше объемов, согласных с Мюнхенскими опытами: в первом случае мы имеем более раздвинутые кривые теплосодержаний, следовательно $\frac{\partial i}{\partial p}$ у Дюшена больше, чем $\frac{\partial i}{\partial p}$ у Кноблауха при одинаковых температурах, а потому и ординаты y_1 будут больше в первом случае, нежели во втором.

Но для температур невысоких, например 200° Цельсия, такой разницы в относительной скученности кривых, дающих теплосодержание, нет, поэтому здесь может быть большее согласие в величинах удельных объемов. Но как раз в этой области невысоких температур и имеются непосредственные определения удельных объемов и притом различными исследователями. Для высоких же температур имеем лишь косвенные определения объемов, а потому вопрос о том, чьи значения лежат ближе к действительности, остается открытым. Мы даем здесь на черт. 29 приблизительные кривые значений $\frac{\partial i}{\partial p} \cdot \frac{1}{AT^2}$ для 4 и 6 атмосфер; они названы на чертеже буквами I_4 и I_6 . Затем даны их интегральные кривые, дающие своими ординатами значения y_1 ; они названы через Y_4 и Y_6 . Масштаб

для первых кривых взят: $1 \text{ мм} = \frac{1 \text{ куб. м} \cdot 10^{-8}}{(1^\circ)^2}$, и для вторых: $1 \text{ мм} = \frac{1 \text{ куб. м} \cdot 10^{-6}}{1^\circ}$. Каждая кривая ведется от точки насыщения, и для вторых кривых, разумеется, предполагается ордината, равная нулю в точке насыщения.

Предположим теперь, что начальное значение объема, т.-е. в точке насыщения, мы берем по таблицам Молье.

Тогда для 4 атмосфер имеем $v_0 = 0,4708$; найдем, согласно кривой Y_4 , объем при температуре 180° Цельсия.

Имеем:

$$v = \frac{v_0 T}{T_0} + y_1 T = \frac{0,4708 \cdot 453}{415,8} + 15,5 \cdot 10^{-6} \cdot 453,$$

т.-е. $v = 0,520$ куб. м. Ту же величину ($0,5203$ куб. м) дают и непосредственные Мюнхенские определения. Но возьмем температуру в 450° Цельсия. Подобным же образом получаем $v = 0,935$ куб. м, между тем, согласно Якобу (или кривым C черт. 27), имеем $v = 0,849$ куб. м, и разница составляет уже немного более 10 процентов от меньшей величины. Также и для 6 атмосфер при температуре 450° Цельсия мы имеем, согласно кривой Y_6 , $v = 0,618$, тогда как более согласно с Мюнхенскими опытами относительно c_p должны были бы иметь $v = 0,565$. Разница здесь составляет менее 10 процентов и, таким образом, уменьшилась с увеличением давления, но все же представляет значительную величину.

Однако решить, кто ближе к истине, может только непосредственное наблюдение объемов. На нашем чертеже имеются, далее, кривые I_{15} и Y_{15} , т.-е. кривые для 15 атмосфер. Эти кривые составлены уже по экстраполяциям самого Дюшена и потому могут представлять лишь очень поверхностное приближение. Но здесь все-таки можно видеть, как быстро падают кривые Y , приближаясь к оси абсцисс; но если бы отсутствовала величина y_1 в соотношении

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{T_0} + y_1,$$

то соотношение обратилось бы в соотношение для совершенных газов, у которых при данном давлении объемы пропорциональны абсолютным температурам. Таким образом, мы получаем подтверждение того положения Дюшена, что перегретый пар по мере увеличения давления приближается своими свойствами к совершенным газам.

для первых кривых взят: $1 \text{ мм} = \frac{1 \text{ куб. м} \cdot 10^{-8}}{(1^\circ)^2}$, и для вторых: $1 \text{ мм} = \frac{1 \text{ куб. м} \cdot 10^{-6}}{1^\circ}$. Каждая кривая ведется от точки насыщения, и для вторых кривых, разумеется, предполагается ордината, равная нулю в точке насыщения.

Предположим теперь, что начальное значение объема, т.-е. в точке насыщения, мы берем по таблицам Молье.

Тогда для 4 атмосфер имеем $v_0 = 0,4708$; найдем, согласно кривой Y_4 , объем при температуре 180° Цельсия.

Имеем:

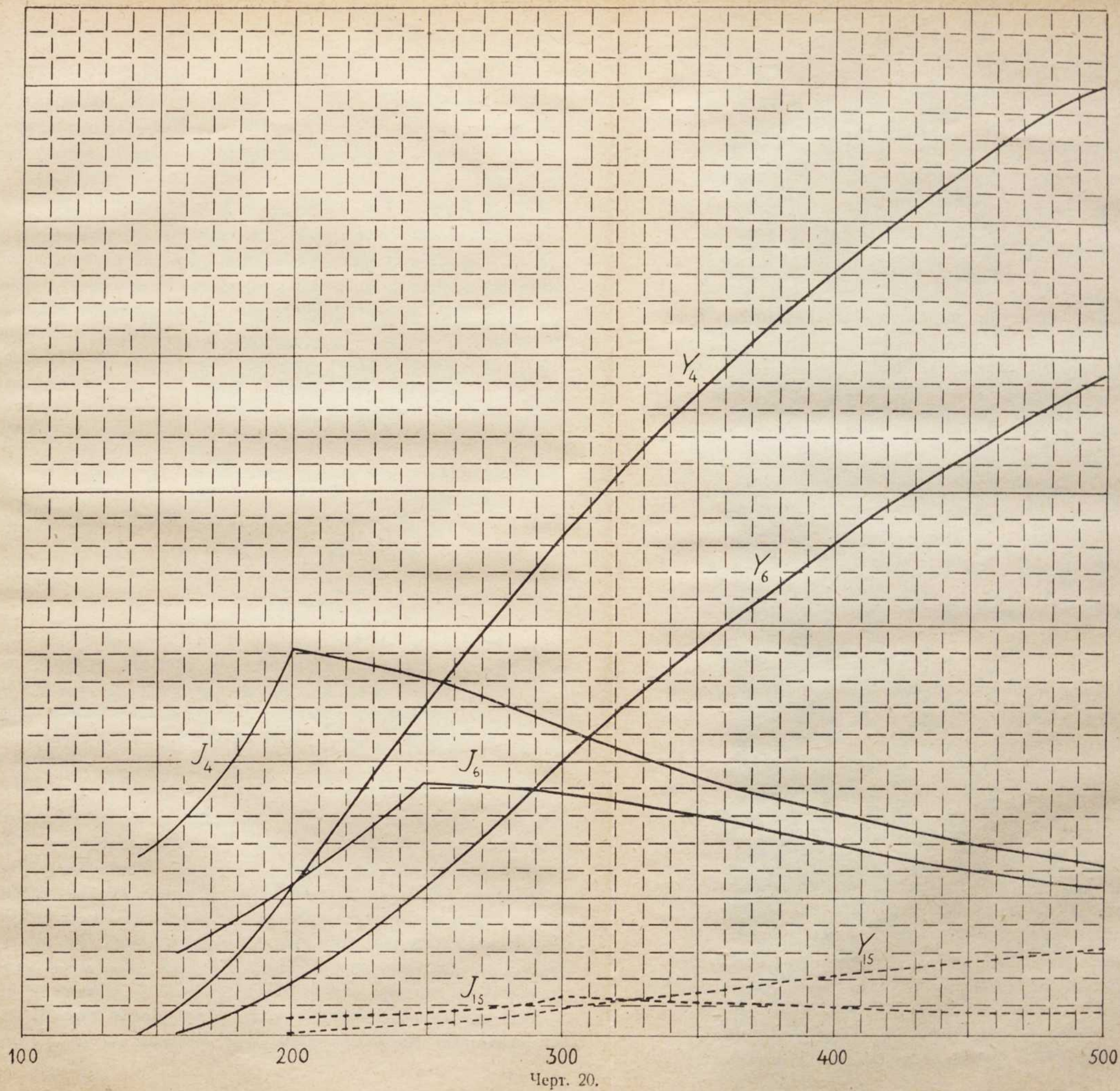
$$v = \frac{v_0 T}{T_0} + y_1 T = \frac{0,4708 \cdot 453}{415,8} + 15,5 \cdot 10^{-6} \cdot 453,$$

т.-е. $v = 0,520$ куб. м. Ту же величину (0,5203 куб. м) дают и непосредственные Мюнхенские определения. Но возьмем температуру в 450° Цельсия. Подобным же образом получаем $v = 0,935$ куб. м, между тем, согласно Якобу (или кривым С черт. 27), имеем $v = 0,849$ куб. м, и разница составляет уже немного более 10 процентов от меньшей величины. Также и для 6 атмосфер при температуре 450° Цельсия мы имеем, согласно кривой Y_6 , $v = 0,618$, тогда как более согласно с Мюнхенскими опытами относительно c_p должны были бы иметь $v = 0,565$. Разница здесь составляет менее 10 процентов и, таким образом, уменьшилась с увеличением давления, но все же представляет значительную величину.

Однако решить, кто ближе к истине, может только непосредственное наблюдение объемов. На нашем чертеже имеются, далее, кривые I_{15} и Y_{15} , т.-е. кривые для 15 атмосфер. Эти кривые составлены уже по экстраполяциям самого Дюшена и потому могут представлять лишь очень поверхностное приближение. Но здесь все-таки можно видеть, как быстро падают кривые Y , приближаясь к оси абсцисс; но если бы отсутствовала величина y_1 в соотношении

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{T_0} + y_1,$$

то соотношение обратилось бы в соотношение для совершенных газов, у которых при данном давлении объемы пропорциональны абсолютным температурам. Таким образом, мы получаем подтверждение того положения Дюшена, что перегретый пар по мере увеличения давления приближается своими свойствами к совершенным газам.



Рассмотрим теперь, как для 15 атмосфер выразится разница в объемах, определенных согласно Дюшену и согласно Мюнхенским опытам. Имеем по кривой Y_{15} для 500° Цельсия:

$$v = \frac{v_0}{T_0} T + y_1 T = \frac{0,136 \cdot 773}{470,2} + 16 \cdot 10^{-6} \cdot 773 \approx 0,236 \text{ куб. м.}$$

По Якобу (или по кривой C_{15} , черт. 27) имеем $v = 0,241$ куб. м. Здесь мы видим уже хорошее согласие, так как разница составляет менее 3 процентов от меньшей величины. Но не это одно важно: численная согласованность не имеет здесь большой цены, так как кривая Y_{15} составлена по экстраполяциям. Важно выяснить согласованность или разногласие в общих результатах, которые можно извлечь из кривых Y . Легко выяснить их отношение к тем величинам B' , которые дает Якоб в своей диаграмме. Уравнение по Якобу, как было уже сказано, напишется так:

$$pv = (B - B')T, \text{ откуда } v = \frac{B - B'}{p} \cdot T.$$

Следовательно, имеем:

$$\frac{v}{T} = \frac{B - B'}{p} \text{ и } \frac{v_0}{T_0} = \frac{B - B'_0}{p}$$

и отсюда:

$$\frac{v}{T} - \frac{v_0}{T_0} = \frac{B'_0 - B'}{p} = y_1,$$

т.-е. разность значений B' для точки насыщения и для данной температуры, деленная на давление, и дает ординату кривой Y . Разности эти вследствие малого масштаба диаграммы Якоба определять точно довольно затруднительно, но все же приближенно можно их наметить.

Рассмотрим разности $\frac{B'_0 - B'}{p}$ для температуры 500° Цельсия и соответственно для давлений 4, 6 и 15 атмосфер. Приблизительно они будут $39,5 \cdot 10^{-6}$, $35 \cdot 10^{-6}$ и $26 \cdot 10^{-6}$ все, разумеется, в кубических метрах. Так как это будут ординаты, соответствующие температуре 500° Цельсия, для кривых Y_4 , Y_6 и Y_{15} , то мы видим здесь непрерывное убывание этих ординат с увеличением давления, т.-е. тот же самый по характеру результат, который в общем дают опыты Дюшенана. Если мы примем еще во внимание, что с увеличением давления и числовые величины этих ординат, по Дюшену и по Якобу определенных, также все более сближаются, стремясь к нулю, то мы получаем уже общее согласное положение, что

определение объемов согласно тем и другим опытам для высоких давлений существенных различий не дает, если, конечно, принимать объем в точке насыщения одним и тем же. Таким образом, несмотря на резкую разницу как в самих величинах теплоемкостей c_p , так и в характере их зависимости от давлений, мы получаем общие однохарактерные результаты, которые можно формулировать так:

1) в перегретом паре теплосодержание при одной и той же температуре падает с повышением давления,

2) по мере увеличения температуры и давления пар все более приближается по своим свойствам к совершенным газам,

3) при высоких давлениях — 15 и выше атмосфер — объемы, определенные согласно Мюнхенским данным, будут мало разниться от объемов согласно опытам Дюшена, для малых давлений и высоких температур — свыше 300° Цельсия — разница может быть в 10 процентов, и только непосредственные опыты могут окончательно установить истинные величины.

Второй пункт этого общего результата как будто не оправдывается кривыми C черт. 27. Однако можно убедиться, что и кривые C дают ему подтверждение. Действительно, имеем:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\varphi}{p}$$

и отсюда

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} - \frac{\varphi}{pT},$$

т.-е.

$$\frac{v}{T} - \frac{v_0}{T_0} = \frac{\varphi_0}{pT_0} - \frac{\varphi}{pT} = y_1.$$

Непосредственно убеждаемся по кривым C , что разность $\frac{\varphi_0}{pT_0} - \frac{\varphi}{pT}$ при одной и той же температуре T убывает с повышением давления.

Теперь можно поставить вопрос после всего этого анализа: какими же формулами руководствоваться при решении технических вопросов, связанных с перегретым паром? Прежде всего приходится заметить, что вопрос о точном значении теплоемкостей c_p перегретого водяного пара остается пока до известной степени открытым.

Против определений Мюнхенских Дюшеном сделаны существенные возражения, именно относительно точности измерения температур. В общих чертах идею Мюнхенских опытов можно формулировать так: перегретый пар проходил в известном месте

змеевик, погруженный в масляную (или расплавленную легкоплавкого металла) ванну, где и подогревался. Наблюдались температуры и давление пара при входе и выходе; затем — тепло, полученное ванной от электрического тока и легко измеряемое; принимались во внимание потери, и затем определялась так называемая средняя теплоемкость, т.-е. количество тепла, приходящееся на единицу веса и на 1° нагрева. Дюшеном указаны неправильности в расположении термометров, измеряющих температуры входящего и выходящего пара и могущие отсюда проистекать ошибки. Опытным путем он показывает, что ошибки эти сравнительно увеличиваются, когда перегретый пар близок к состоянию сухого насыщения. Мы не станем входить в подробный разбор критики Дюшена. Как уже было сказано, довольно неожиданным является отступление перегретого пара от свойств совершенного газа в характере теплоемкостей c_p . Но решить вопрос окончательно может только все-сторонний опыт с параллельным определением как теплосодержаний, так и объемов, в зависимости от температур и давлений.

Что же касается Дюшена, то его определения объемов, как уже сказано, дают лишь общие результаты, до известной степени, как мы видели, согласные с Мюнхенскими определениями; его же определения теплосодержаний, конечно, дают, как можно думать, значения теплосодержаний, которые должны быть приняты во внимание. Но составлять по его данным характеристическое уравнение не представляется целесообразным, так как невелика амплитуда давлений в его опытах.

Мы видели, однако, что имеются общие результаты и в тех и в других опытах, т.-е. Мюнхенских и Дюшеновских, поэтому представляется целесообразным пока остановиться на уравнении более нейтрального характера.

Таким можно считать уравнение Календара. Правда, оно дает увеличение теплоемкостей c_p с давлением, но не в такой степени, как это дает Кноблаух. Заметим здесь, что уравнение, данное последним, даже если считать его опыты решающими вопрос, годится лишь для некоторых поверочных вычислений в пределах его опытов и совсем не годится для практического пользования им.

При этом мы уже раньше предостерегали от экстраполирования по этому уравнению, могущего дать совершенно неприемлемые результаты. Что же касается кривых Якоба, так же как и кривых C

черт. 27, то опять-таки неудобно ими постоянно пользоваться, если даже считать Мюнхенские данные окончательными. Мы видели, что, чем давление выше, тем лучше согласуются объемы, соответствующие Дюшениу, с одной стороны, и Мюнхенским опытам — с другой. Следовательно, кривые C при давлениях высоких могут до известной степени представлять оба направления.

Но именно при давлениях высоких кривая Календара, начерченная в той же диаграмме значений $\frac{\varphi}{p}$, отстает от кривых C . Поэтому естественным является эту кривую несколько изменить. Разумеется, нельзя одной кривой выразить значения $\frac{\varphi}{p}$, представленные кривыми C . Уравнение формы Календара не может выразить изменение значений $\frac{\varphi}{p}$ с давлением, как мы об этом уже раньше говорили, но можно кривую Календара как бы повернуть и тем приблизить ее в области высоких температур к кривым $\frac{C}{\chi}$ для высоких давлений. Если она при этом удалится от кривых C для давлений слабых, то это не имеет существенного значения, так как при слабых давлениях объемы при тех же температурах больше, нежели при высоких, и разница в процентном отношении в объемах, определенных по кривым C и по измененной кривой Календара, может остаться небольшой. Система кривых C именно полезна в том отношении, что по ней можно всегда видеть, к каким разностям может повести то или другое упрощение в выражении сложного в действительности соотношения между объемами, давлениями и температурами в перегретом паре.

Так как исправленная кривая должна при высоких температурах менее убывать своими ординатами, чем кривая Календара, то степень T в знаменателе дополнительного члена $\frac{\varphi}{p}$ нужно несколько понизить. Для удобства вычислений можем взять вместо степени $\frac{10}{3}$ просто степень 3 и придать уравнению Календара вид:

$$pv = 479 - \frac{a}{T^3} p,$$

отбросив также и член $0,001 p$, введенный, как мы видели, по теоретическим соображениям. Что касается величины a , то она не только должна удовлетворять поставленному условию для $\frac{\varphi}{p}$ при высоких давлениях, но нужно сообразоваться и с характером тепло-содержаний при подборе a .

Согласно данным раньше формулам, выражающим теплосодержание и энтропию по данному характеристическому уравнению, теплосодержание в данном случае будет иметь вид:

$$i = \Phi(T) + Ap(Tf_1' - f_1) + \text{const.} = \Phi(T) + \text{const.} - Ap \cdot \frac{4a}{T^3}.$$

Мы не можем, разумеется, здесь получить такую же зависимость теплосодержаний от давлений и температур, какая имеется у Дюшена. Нами было уже показано, что для этого пришлось бы составить уравнение, которое давало бы при слабых давлениях и высоких температурах объемы, значительно разнящиеся от объемов, согласных с Мюнхенскими определениями. Но мы можем требовать, чтобы падение теплосодержания с повышением давления не было меньшим, чем это имеется по Мюнхенским опытам. Тогда все-таки будет некоторая аналогия с Дюшеневскими определениями.

Подбирая таким путем a , мы можем остановиться на числе $12 \cdot 10^5$. Тогда уравнение примет вид:

$$pv = 47 T - \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} p.$$

Для сравнения с тем, что дает основное уравнение Календара, приводим сравнительную табличку значений $\frac{\varphi}{p}$:

Температуры Цельсия	Величины $\frac{\varphi}{p}$	
	по формуле	по Календару
100	0,0231	0,0265
200	0,0113	0,0110
300	0,0064	0,0053
400	0,0039	0,0027
450	0,0032	0,0019

В результате, разумеется, предложенная упрощенная форма уравнения Календара дает несколько иные значения объемов перегретого пара. При высоких давлениях они лучше будут подходить к тому, что требуется кривыми Якоба или кривыми C , при слабых — хуже, чем получаемые из основного уравнения. Но разница вообще будет невелика, как можно видеть из нижепомещенных табличек. Здесь даны значения объемов по Якобу, по кривым C и по

упрощенной формуле, кстати даны и значения по Кноблауху, где он расходится с Якобом.

Изотерма 450° Цельсия.

Давления в атмосферах	О б ъ е м ы			
	Я к о б	Кривые <i>C</i>	Формула	Кноблаух
1	3,3995	3,3978	3,3945	—
5	0,6785	0,6780	0,6763	—
15	0,2248	0,2243	0,2235	—
30	0,1114	0,1105	0,1101	0,1089
60	0,0543	0,0524	0,0534	0,0507
100	0,0300	0,0288	0,0308	—

Из таблички видно, что до 30 атмосфер давления разница с Якобом не достигает 1 процента от меньшей величины и, следовательно, лежит в пределах обычных неточностей и погрешностей. Далее 30 атмосфер идут уже экстраполяции, и здесь расхождение неизбежно: достаточно только сравнить числа Якоба (собственно Стодолы) и Кноблауха. Все же формула дает величины не слишком удаленные от среднего уровня экстраполяционных значений. То же самое дает и следующая табличка:

Изотерма 300° Цельсия.

Давления	Я к о б	Кривые <i>C</i>	Формула	Кноблаух
5	0,5336	0,5344	0,5322	—
15	0,1736	0,1738	0,1733	—
30	0,0838	0,0828	0,0834	0,0827
60	0,0373	0,0361	0,0385	0,0367

Мы не приводим более низких изотерм, так как значения поправочного члена $\frac{\varphi}{p}$ для этих температур, найденные по упрощенной формуле, мало разнятся от значений по основному уравнению Календара. Вообще, если провести кривую значений $\frac{\varphi}{p}$ по упрощенной формуле в системе кривых *C*, то наглядно будет видна сравнительно небольшая разница между ней и кривой Календара,

и выгода заключается лишь в более простом виде формулы и в некотором приближении к значениям объемов, получаемых по кривым C в области высоких давлений и температур. Однако и эта упрощенная формула не может быть применяема в области давлений свыше 100 атмосфер, и, например, объем в критической точке по ней получится также ложный. Диаграмма кривых C дает наглядное указание, до каких пределов может быть применяема упрощенная формула, так же как и основное уравнение Календара.

Перейдем теперь к выражению теплосодержания. В этом выражении содержится функция $\Phi_1(T)$ одной только температуры. Она произошла при интегрировании той части $c_p dT$, которая в свою очередь зависит только от температуры. Но в совершенных газах, в которых нет зависимости c_p от давления, а может быть зависимость только от температуры, мы ограничивались лишь линейной зависимостью c_p от температуры. Можно и здесь, в перегретых водяных парах, часть c_p , зависящую только от температуры, принять линейной функцией температуры.

Обычно при вычислениях, относящихся к водяным парам при высоких температурах, когда можно принять зависимость теплоемкостей только от температуры и отвлечься от зависимости от давлений, принимают

$$c_p = 0,37 + 161 \cdot 10^{-6} T.$$

При этом иногда идут дальше и принимают во внимание еще член со второй степенью T . Чтобы не усложнять и без того довольно сложные формулы, мы не будем вводить вторую степень T , а примем согласно Зейлигеру («Журнал немецких инженеров», 12, 1924) часть c_p , зависящую от температуры, равной:

$$0,37 + 187 \cdot 10^{-6} T.$$

Тогда получаем теплосодержание:

$$\begin{aligned} i &= \Phi_1(T) + \text{const.} - Ap \cdot \frac{4a}{T^3} = \\ &= \text{const.} + 0,37 T + 187 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{2} - \frac{48 \cdot 10^5}{T^3} Ap. \end{aligned}$$

Входящее сюда постоянное определим, применив формулу к сухому насыщенному пару, теплосодержание которого имеем в таблицах. Нужно, однако, заметить, что имеются некоторые расхождения в числах, даваемых различными авторами, что, впрочем, вполне понятно. Мы приняли постоянную в 490 калорий. Теперь можно

сравнить числа, даваемые исследователями Мюнхенского направления, с числами, получаемыми по формуле. Здесь мы приводим табличку для теплосодержаний перегретого пара при 1 и 20 атмосферах и различных температурах по Якобу, Кноблауху и по данной выше формуле.

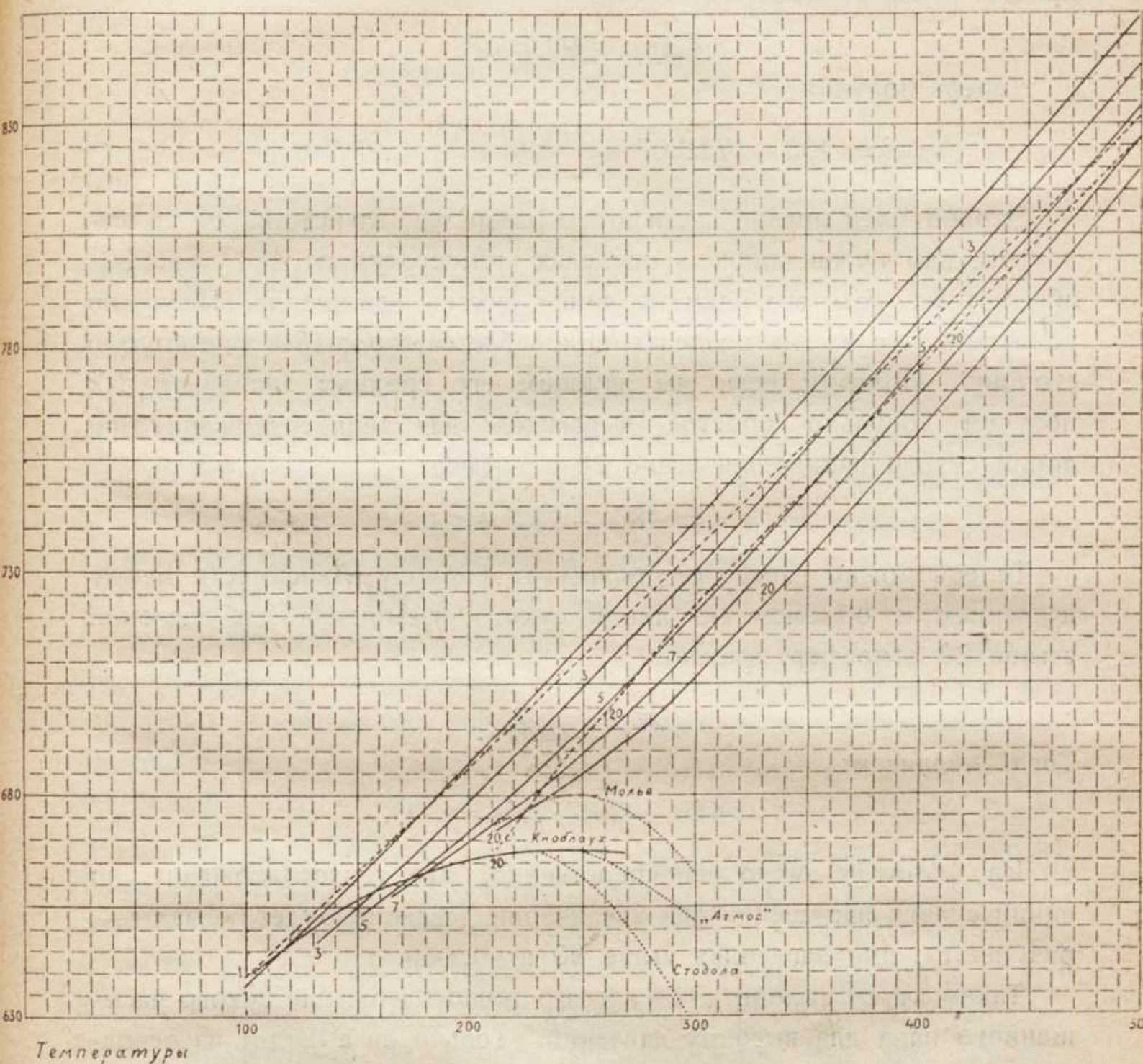
Теплосодержание (калории).

Температура	1 атмосфера	20 атмосфер	Примечание
Насыщение {	638,6 639,4 638,4	669,6 666,2 671,3	Якоб. Кноблаух. Формула.
200 {	684,4 687,5 685	— — —	
300 {	733,7 734,5 731,6	723,5 721 720,4	
400 {	781,1 782,5 781,3	776,5 774,5 774	
500 {	831,9 831,5 (Стодола) 831,6	829,1 827 (Стодола) 827	

Как известно, насыщенный пар был исследован Реньо до 20 атмосфер, и мы поэтому имеем до 20 атмосфер сходные значения для сухого насыщенного пара относительно теплосодержаний, давлений и температур. После 20 атмосфер, как мы тоже видели (черт. 30), начинаются уже довольно порядочные расхождения в значениях теплосодержаний сухого насыщенного пара. Поэтому мы для сравнения и дали теплосодержания 1 и 20 атмосфер. Как видно из приведенной таблички, значения, даваемые формулой, хорошо подходят к значениям, даваемым Мюнхенскими исследователями, и, разумеется, расходятся в области высоких температур с числами Дюшенана. После 20 атмосфер мы вступаем уже в область расхождения относительно свойств сухого насыщенного пара. Проверке здесь формулы препятствует то обстоятельство, что мы не имеем хорошо согласованных результатов. Посмотрим, однако, каков будет общий характер получаемых по формуле теплосодержаний сухого насыщенного пара, а затем дадим теплосодержание и перегретого пара для

более высоких давлений. Формулу для сухого насыщенного пара можно написать в несколько ином виде. Имеем:

$$i = 490 + 0,37 T + \frac{187 \cdot 10^{-6} T^2}{2} - A \frac{48 \cdot 10^5}{T^3} p$$



Черт. 30.

и также

$$pv = RT - \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} p.$$

Исключаем из обоих равенств член, зависящий от давления, получаем:

$$i = 490 + 0,37 T + \frac{187 \cdot 10^{-6}}{2} T^2 + 4 A p v - 4 A R T.$$

$4ART$ можно положить равным $0,44T$, и тогда

$$i = 490 - T \left(0,07 - \frac{187 \cdot 10^{-6} T}{2} \right) + 4Aprv.$$

Вместо p , выраженного в килограммах на квадратный метр, введем просто число атмосфер n , тогда

$$4Aprv \approx 93,7 \text{ } nv.$$

Теперь получим:

$$i = 490 - T \left(0,07 - \frac{187 \cdot 10^{-6} T}{2} \right) + 93,7 \text{ } nv.$$

Второй член правой части этого равенства, зависящий от температуры, нам нужен лишь в пределах температур от 484° до 600° абсолютных, если мы идем по линии сухого насыщения. Нетрудно усмотреть, что в этих пределах он колеблется около 10 в ту и другую сторону. Поэтому, если мы заменим его средним значением 10, получим довольно простое выражение для теплосодержания по линии сухого насыщения выше 20 атмосфер:

$$i = 480 + 93,7 \text{ } nv.$$

Теперь можно взять эмпирическую формулу зависимости между давлением и объемом по линии сухого насыщения для давлений свыше 20 атмосфер, именно:

$$n^{\frac{17}{16}} v = 2,545.$$

Тогда получаем:

$$i = 480 + 93,7 \cdot 2,545 \text{ } n^{-\frac{1}{16}}.$$

Из формулы видно непосредственно, что теплосодержание по линии сухого насыщения при увеличении давления будет убывать — разумеется, при давлениях выше 20 атмосфер.

Таким путем выводит Зейлигер теплосодержание сухого насыщенного пара для высоких давлений. Только он выходит из основного уравнения Календара, и потому числа его формулы иные, чем у нас. Этот путь, однако, не может быть назван правильным. Если теперь мы спросим, каким же температурам по линии сухого насыщения соответствуют эти теплосодержания, то мы должны будем обратиться к характеристическому уравнению и по нему, зная давления, найти температуры. По упрощенной формуле имеем:

$$pv = RT - \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} p$$

или

$$nv = \frac{RT}{10^4} - \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} n$$

и, подставив сюда

$$nv = 2,545 n^{-\frac{1}{16}},$$

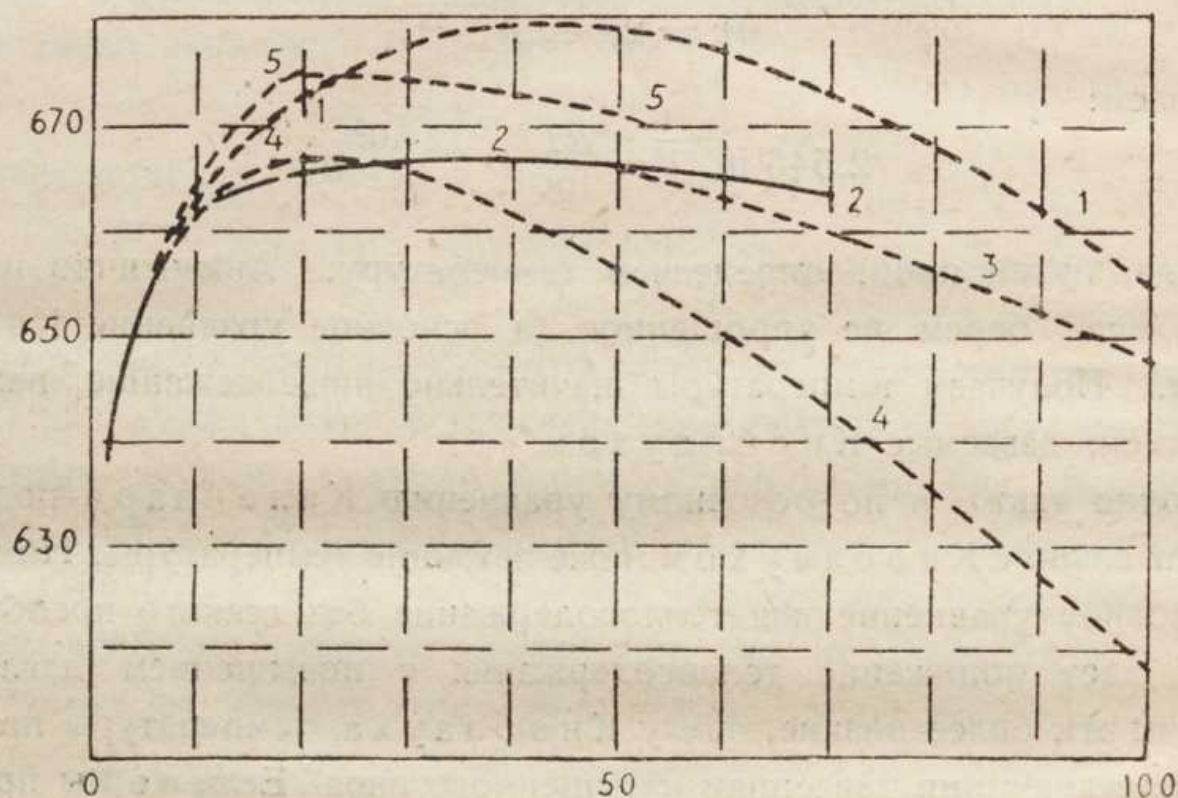
получаем:

$$2,545 n^{-\frac{1}{16}} = \frac{RT}{10^4} - \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} n.$$

Отсюда, путем проб, определяем температуру. Аналогично поступаем, если берем не упрощенное, а основное уравнение Календара. Получаем температуры значительно ниже лежащие, нежели, например, даваемые Кноблаухом.

Точно также и по основному уравнению Календара получим сравнительно с Кноблаухом ниже лежащие температуры. Но тогда и основное уравнение для теплосодержания без всякого преобразования дает понижение теплосодержания с повышением давления если мы эти более низкие, чем у Кноблауха, температуры примем соответствующими давлениям насыщенного пара. Если же мы примем соответствие между температурами и давлениями в насыщенном паре такое, какое дает Кноблаух для давлений свыше 20 атмосфер, то мы получим теплосодержание не уменьшающимся, а медленно увеличивающимся с давлением в сухом насыщенном паре — и это одинаково, берем ли мы упрощенную формулу характеристического уравнения, или, как Зейлигер, основную Календаровскую. Мы привели этот способ Зейлигера, чтобы показать, как тесно связаны между собою все основные термодинамические величины. И заранее, при взгляде на таблицу кривых C (черт. 27), составленных главным образом по данным Кноблауха относительно c_p , мы могли бы сказать, что не будет полного соответствия между величинами, выведенными на основе уравнения Календара, и величинами, выведенными по данным Кноблауха, так как кривая Календара не может собою заменить кривые C . Что же касается теплосодержания сухого насыщенного пара при высоких давлениях, то мы приводим еще раз кривые теплосодержаний, даваемые различными авторами, но не в функции температуры, а в функции давления (черт. 31). Табличка взята из упомянутой статьи Зейлигера. На абсциссах отложено давление в атмосферах, на ординатах — теплосодержания в калориях. Кривая 1 дана Шюле, 2 — Кноблаухом, 3 — Бломквистом (общество «Атмос»; она исправлена против

прежней опытной и совпадает при более слабых давлениях с кривой Кноблауха), 4—дана Стодолой в издании его книги 1922 года, 5—Зейлигером по уравнению Календара при вычислении



Черт. 31.

по способу, изложенному выше. Кривая Бломквиста взята из опытов, но трудно сказать, насколько в этих опытах точно измерялась

Давления	Тепло- содержание
20	666,2
25	666,7
30	666,8
40	666,4
60	665,2

температура и был ли пар действительно сухим насыщенным. Кривая, данная Кноблаухом, обнаруживает очень слабое падение теплосодержания с увеличением давления, вернее сказать, что по Кноблауху теплосодержание пара остается постоянным.

Действительно, из его таблиц для сухого насыщенного пара мы извлекаем следующие данные приводимые в табличке (речь идет, разумеется, о давлениях свыше 20 атмосфер).

Разница между наибольшей и наименьшей величиной не составляет и 0,4 процента от меньшей величины.

Поэтому осторожнее будет не говорить о падении теплосодержания в сухом насыщенном паре после давления 20 или 30 атмосфер, так как решающих опытов в этом направлении пока не имеется. Возможно, что теплосодержание и падает при очень высоких давлениях, но это нужно обнаружить тщательными и долговременными

опытами, и никакие экстраполяции здесь не помогут, так же как и косвенные методы определений.

Мы перейдем теперь к сравнению величин теплосодержаний, даваемых по упрощенной формуле Календара, с величинами, даваемыми другими авторами для перегретого пара в области более высоких давлений.

Следующая табличка дает сравнительные величины для давлений 30, 40, 60, 100 атмосфер и температур 300°, 400°, 500° Цельсия.

Температуры Цельсия	Теплосодержание в калориях при давлениях в атмосферах				Примечание
	30	40	60	100	
300	715	709	695,5	—	К н о б л а у х. С т о д о л а. Ф о р м у л а.
	715	708,5	690	—	
	714,5	708,6	696,8	—	
400	771,5	768	762,5	—	
	771	767	759,5	738,5	
	770,3	766,6	759,2	744,5	
500	—	—	—	—	
	824,5	822	817	804	
	823,6	822,2	817,3	807,6	

Как видим, имеется довольно хорошее согласие между числами, даваемыми формулой, и числами, даваемыми К н о б л а у х о м, а также и С т о д о л о ю. Хотя по линии сухого насыщения для давлений выше 30 атмосфер имеется, как мы видели, расхождение формулы с числами, например, С т о д о л ы, но в области собственно перегретого пара согласие удовлетворительное, и разница не достигает 1 процента от меньшей величины. Таким образом формулу можно считать за первое приближение к тому, что дается Мюнхенскими опытами. Разумеется, формула годна только в известных пределах, и как по отношению к объемам, так и по отношению к теплосодержаниям для давлений свыше 100 атмосфер она уже значительно расходится с экстраполяциями других авторов.

Но эта область все равно остается областью гаданий, да и для значительно ниже лежащих давлений мы не можем иметь полной уверенности, пока нет перед нами результатов целого ряда долго-

временных опытов с параллельными и независимыми друг от друга определениями величин, характеризующих перегретый пар.

Теперь мы перейдем к энтропии. Мы имели уже выражение энтропии для общего вида характеристического уравнения:

$$S = \Phi_3(T) - AR \ln p + A \left(p f_1' + \frac{(p+a)^{m+1}}{m+1} f_2' + \dots \right) + \text{const.},$$

где $\Phi_3(T)$ являлась интегральной функцией от выражения $\frac{\varphi_1(T)}{T} dT$, а функция $\varphi_1(T)$ входила, как температурная функция, в выражение c_p . В нашем случае имеем:

$$\varphi_1(T) = 0,37 + 187 \cdot 10^{-6} T.$$

Поэтому, принимая во внимание, что у нас в характеристическом уравнении имеется лишь первая степень p , получаем:

$$S = 0,37 \ln T + 187 \cdot 10^{-6} T - AR \ln p - Ap \cdot \frac{36 \cdot 10^5}{T^4} + \text{const.}$$

Вместо p удобнее для вычислений ввести число атмосфер по равенству $p = n \cdot 10^4$; тогда получаем:

$$S = 0,37 \ln T + 187 \cdot 10^{-6} T - AR \ln(n) - An \frac{36 \cdot 10^9}{T^4} + \text{const.};$$

здесь n — число атмосфер; при этом — $AR \ln(10^4)$ отнесено к постоянному. Постоянное опять определяем, применив выражение к сухому насыщенному пару, для которого имеем значение энтропии (правильнее — значение разности энтропии с энтропией жидкости при 0° Цельсия). Здесь постоянное можно принять равным — 0,495, и потому получаем:

$$S = 0,37 \ln T + 0,187 \cdot 10^{-3} T - 0,11 \ln(n) - An \frac{36 \cdot 10^9}{T^4} - 0,495.$$

Можно опять сравнить величины, получаемые по этой формуле, с величинами, например, Кноблауха, данными им на графической таблице, где на оси абсцисс отложены энтропии, на оси ординат — теплосодержания (так называемая диаграмма IS).

Энтропии (в калориях на 1°).

Атмосфер		†	20	60	Примечание
Температуры Цельсия					
100	{	1,762	—	—	Кноблаух. Формула.
		1,761	—	—	
300	{	1,966	1,617	1,463	
		1,961	1,617	1,463	
450	{	2,078	1,741	1,610	
		2,076	1,740	1,607	

Согласие опять удовлетворительное. Нужно заметить, что в таких таблицах, разумеется, не трудно найти некоторое разногласие и у авторов одного и того же направления, например, Кноблауха и Стодолы. По таблице последнего имеем для 1 атмосферы и 300° энтропию равной 1,963, что лежит ближе к числу, даваемому формулой, нежели к числу Кноблауха. Но в общем табличка, приведенная здесь, еще раз подтверждает высказанное выше положение, что упрощенная формула Календара может быть принята как первое приближение к тому, что дают Мюнхенские опыты, и в этом смысле является до известной степени целесообразной, как всякая упрощенная эмпирическая формула. Теперь можем получить выражение внутренней энергии, воспользовавшись соотношением:

$$i = U + Aprv.$$

Написав поэтому выражение i и вычитая из него величину

$$Aprv = ART - A \cdot \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} p,$$

полагая при этом $AR = 0,11$, получаем:

$$U = 490 + 0,26 T + \frac{187 \cdot 10^{-6}}{2} T^2 - A \cdot \frac{36 \cdot 10^5}{T^3} p.$$

Нетрудно также отыскать и значение теплоемкости при постоянном объеме. Для этого можно воспользоваться общим уравнением Клапейрона:

$$(c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v} = AT.$$

Согласно характеристическому уравнению имеем:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{47 + \frac{36 \cdot 10^5}{T^4} p}$$

и

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{v + \frac{12 \cdot 10^5}{T^3}}{47 + \frac{36 \cdot 10^5}{T^4} p}.$$

Вставляя эти значения в соотношение Клапейрона, получаем

$$\frac{(c_p - c_v) \left(pv + \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} p \right)}{\left(47 + \frac{36 \cdot 10^5}{T^4} p \right)^2} = AT.$$

Принимая опять во внимание характеристическое уравнение и производя сокращения, получаем:

$$c_p - c_v = \frac{A \left(47 + \frac{36 \cdot 10^5}{T^4} p \right)^2}{47}.$$

Член, стоящий в скобке множителем при p , невелик, а потому даже и при высоких давлениях мы приблизительно имеем здесь то же соотношение, что и в совершенных газах; при очень же большой температуре член этот совершенно исчезает: там пар приобретает свойства газа. Мы теперь, выяснивши пригодность упрощенной формулы, перейдем к некоторым частным случаям ее применения. Формула удобно применяется для отыскания параметра v по данным p и T ; также удобно отыскать параметр p по данным v и T . Обычно, однако, чаще случаи, когда даются p и v и отыскивается T . Здесь представляется то неудобство, что для отыскания T получается уравнение 4-й степени, и в этом случае удобнее прибегнуть к помощи графического приема.

Необходимо сначала заранее иметь график дополнительного члена, т.-е. величины $\frac{12 \cdot 10^5}{T^3}$ в каком-либо масштабе. На абсциссах в этом графике откладываются абсолютные температуры, а на ординатах—соответственные величины дополнительного члена. Масштаб должен быть таким, чтобы по графику мы могли ясно читать по данной температуре величину дополнительного члена и наоборот. Затем получаем наинизший предел искомой температуры, определив его по равенству

$$pv = RT,$$

и, отходя от этого предела вверх, последовательно высчитываем значения

$$v_1 = \frac{RT_1}{p} - \varphi_1$$

до тех пор, пока не получим данной величины v , что достигается быстро, если график величин φ_1 дает возможность отчетливо отмечать эти величины для каждой пробной температуры. Заметим, что этим способом можно по данным v и p находить T и с помощью кривых C (черт. 27), что, конечно, даст температуру, более соответствующую Мюнхенским опытам. Только, разумеется, пользование этими кривыми гораздо сложнее, так как для всякого давления должна быть вычерчена отдельно кривая C , что практически представляет значительное неудобство. Также можно пользоваться и кри-

выми Я ко б а, но опять с теми же практическими неудобствами, как и при пользовании кривыми C .

Перейдем, далее, к построению изотерм и адиабат согласно упрощенному уравнению Календара. Уравнение изотермы здесь имеет простой вид, так как поправочный член зависит лишь от первой степени p . По уравнению

$$pv = RT - \frac{12 \cdot 10^5}{T^3} p$$

имеем уравнение изотермы:

$$p(v + \varphi_1) = \text{const.} = RT,$$

где через φ_1 обозначена величина $\frac{12 \cdot 10^5}{T^3}$, являющаяся в изотермическом процессе постоянной. Нахождение точек изотермы по данной начальной здесь так же просто, как и в газах, и мы на этом останавливаться не будем. Заметим, что и при пользовании кривыми C (черт. 27) мы могли бы написать уравнение изотермы в той же форме:

$$p \left(v + \frac{\varphi}{p} \right) = RT = \text{const.}$$

Но здесь величина $\frac{\varphi}{p}$ не является постоянной при одной и той же температуре, так как зависит еще от давления, и построение изотермы выходит сложнее. Рассмотрим тепло, участвующее в изотермическом процессе. Его можно определить по уравнению

$$dQ = dU + A p dv = di - A v dp,$$

т.-е.

$$Q = U - U_0 + A \int p dv = i - i_0 - A \int v dp,$$

здесь

$$p = \frac{RT}{v + \varphi_1}$$

и потому

$$A \int p dv = ART \int \frac{dv}{v + \varphi_1} = ART \ln \frac{v + \varphi_1}{v_0 + \varphi_1} = ART \ln \frac{p_0}{p}.$$

Также найдем, если пользуемся выражением теплосодержания,

$$A \int v dp = ART \ln \frac{p}{p_0} - A \varphi_1 (p - p_0).$$

Воспользовавшись теперь выражением внутренней энергии или теплосодержания по упрощенной формуле и принимая во внимание изотермичность процесса, найдем:

$$Q = -3A\varphi_1(p - p_0) - ART \ln \frac{p}{p_0}$$

или

$$Q = -ART \left[\ln \frac{p}{p_0} + \frac{3\varphi_1}{RT} (p - p_0) \right].$$

В совершенном газе мы имели бы тепло изотермического процесса $Q = -ART \ln \frac{p}{p_0}$. Поэтому величина $-3A\varphi_1(p - p_0)$ может быть сочтена за тепло, пошедшее на работу дисгрегации. Она быстро убывает с температурой, и изотерма приближается к изотерме газов. Тепло, участвующее в изотермическом процессе, можно было бы также высчитать и по уравнению

$$Q = T(S - S_0),$$

что, разумеется, привело бы к тем же результатам.

Уравнение адиабаты мы можем получить из условия, что для адиабатического процесса энтропия постоянна.

Написав поэтому выражение энтропии и приравняв постоянному, получаем уравнение адиабаты в параметрах p и T , следовательно, имеем:

$$0,37 \ln T + 0,187 \cdot 10^{-3} T - AR \ln p - 3Ap \frac{\varphi_1}{T} = \text{const.},$$

где через φ_1 обозначена опять величина $\frac{12 \cdot 10^5}{T^3}$.

Переходя от логарифмов к числам, получаем:

$$\frac{T^{0,37} \cdot e^{0,187 \cdot 10^{-3} T}}{p^{0,11} \cdot e^{3Ap \frac{\varphi_1}{T}}} = \text{const.}$$

Извлекая корень степени 0,37, получаем:

$$\frac{T \cdot e^{0,0005 T}}{p^{\frac{11}{37}} \cdot e^{8,1 Ap \frac{\varphi_1}{T}}} = \text{const.}$$

Легко убедиться, что величина $e^{8,1 Ap \frac{\varphi_1}{T}}$ при различных давлениях и температурах немного отличается от 1. Поэтому можно написать приближенное уравнение адиабаты так:

$$\frac{T \cdot e^{0,0005 T}}{p^{\frac{11}{37}}} = \text{const.}$$

Оно похоже на уравнение адиабаты в совершенных газах.

При данных начальных p_0 и T_0 и конечном p или T определяем конечное T или p по этому уравнению при помощи логарифмических таблиц. Возьмем пример, данный у Зейлигера, для сравнения результатов, получаемых по его формуле и по вышеприведенной:

начальные значения — $p_0 = 1$ атмосфере, $T_0 = 373^\circ$, конечное $T = 723^\circ$. Ищется конечное p . Зейлигер дает 17,3 атмосферы, формула дает 16,7, что совершенно сходится с значением конечного p по таблице Кноблауха.

Другой пример: $p_0 = 28$ атмосфер, $T_0 = 503$, T конечное $= 583^\circ$; p конечное дается Зейлигером 52,8 атмосферы, формулой — 53,3 атмосферы. Следовательно, имеем опять довольно удовлетворительное согласие, и формулой, данной для адиабаты, можно пользоваться по крайней мере для предварительных подсчетов. Что же касается до работы сжатия в этих примерах, то, как известно, работа сжатия в адиабатическом процессе идет на повышение внутренней энергии, а потому, зная конечные и начальные значения p и T , мы можем по выше данному выражению внутренней энергии найти разность ее значений в конечном и начальном состоянии и определить таким образом потраченную работу в калориях. Нужно заметить, что в обоих данных здесь примерах мы, при данных начальных p и T и конечном T , определяли конечное p . Но если бы по уравнению адиабаты пришлось, наоборот, по данным начальным p и T и конечному p определять конечное T , то встретилось бы некоторое затруднение в том, что T в уравнении имелось бы и в первой степени и под знаком логарифма:

$$\lg T_0 + 0,0005 T_0 \lg e - \frac{11}{37} \lg p_0 = \lg T + 0,0005 T \lg e - \frac{11}{37} \lg p.$$

Здесь опять мы могли бы применить метод последовательных проб: отбросив сначала небольшую сравнительно величину $0,0005 T \lg e$, определяем высший предел для искомого T и затем, последовательно спускаясь, доходим до истинной величины искомого T . При вопросах, где имеем процесс адиабатического сжатия, не представится в решении подобной задачи никаких затруднений: сжимаемый пар будет повышаться в давлении и температуре и, следовательно, будучи в начальном состоянии перегретым, и в конечном останется перегретым. Другое дело будет, если мы имеем процесс расширения: давление и температура будут падать, и пар, перегретый в начальном состоянии, в конечном может оказаться насыщенным с некоторой степенью паросодержания меньшей 1. Пусть, например, имеется пар с давлением в 30 атмосфер и температурой 723° абсолютных, и предположим, что он расширяется адиабатически до 1 атмосферы. Если бы мы применили к этому случаю уравнение адиабаты и при

определении конечной температуры поступили так, как сейчас было сказано, то сначала мы нашли бы высший предел искомой температуры равным 367° абсолютных. Но мы знаем, что сухой насыщенный пар давления 1 атмосферы имеет температуру, равную $372,1^{\circ}$. Следовательно, найденная нами температура — фиктивна, и это служит указанием на то, что задача должна быть расчленена на две части: мы должны сначала решить вопрос, при каком давлении (или температуре) пар становится сухим насыщенным? А далее, найдя это давление, решаем уже задачу об адиабатическом расширении насыщенного пара до конечного давления в 1 атмосферу. Первый вопрос можно решить графически следующим образом: берем систему координат p и T и строим в ней кривую зависимости p от T в насыщенном паре по таблицам для насыщенного пара. В этой же системе строим адиабату по данному выше уравнению, начиная от давления 30 атмосфер и температуры 723° абсолютных. Пересечение этих двух кривых дает приблизительно температуру и давление при состоянии сухого насыщения пара. Значения эти проверяем, обратясь опять к уравнению адиабаты. Затем продолжаем задачу уже в области пара насыщенного. В дальнейшем будет указан и другой прием в решении этой задачи. Что же касается до процессов с перегретым паром, постоянного объема и постоянного давления, то исследование этих процессов не представляет никаких затруднений. В процессе с постоянным давлением по данным начальному объему и конечному объему (или изменению объема) узнаем соответственные температуры и, далее, тепло и работу процесса: первое по теплосодержанию, вторую по изменению объема, как это само собою понятно. Подобным же образом поступаем и в процессе с постоянным объемом, высчитывая тепло этого процесса по изменению внутренней энергии. Этим мы и закончим общую статью о перегретых водяных парах.

ГЛАВА VIII.

ЗАМЕТКА О ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ.

После подробной статьи о перегретых парах уместно возвратиться к общим термодинамическим соотношениям. Мы видели в этой статье, как интимно связаны между собою термодинамические величины, характеризующие тело. Мы видели, что, зная теплоемкость c_p в функции давления и температуры, мы не только можем подсчитать теплосодержание и энтропию, но даже можем представить графиком и зависимость между давлением, объемом и температурой. Мы видели даже, что этот график, т.-е. кривые C (черт. 27), дал нам возможность подыскать уравнение, которое можно употреблять как первое приближение к упомянутой, графически представленной, зависимости. Точно так же мы имели возможность по кривым теплосодержаний, данным Дюшеном в функции давления и температуры, указать, какие объемы для данных давлений и температур отвечают этим теплосодержаниям, т.-е. опять представить графически зависимость между объемом, давлением и температурой или, по существу, графически дать характеристическое уравнение. Припомним, что при построении кривых C (черт. 27) существенную помощь нам оказали функции Φ_2 , определяемые соотношением:

$$\Phi_2(p, T) = (S + AR \ln p) T - i = (S - \frac{i}{T} + AR \ln p) T.$$

Функция Φ_2 удовлетворяла, далее, следующему условию:

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial p} = A \frac{\varphi}{p} (T = \text{const.}),$$

т.-е. частная производная от этой функции по p давала значение поправочного члена, умноженное на A . Теоретически представлялся путь довольно простой для нахождения различных величин поправочного члена. Практически оказалось, однако, что при теплосодержаниях, даваемых Мюнхенскими опытами, трудно при высоких темпе-

ратурах иметь отчетливые значения разностей теплосодержаний и энтропий для близких между собою давлений, и способ оказался годным лишь как вспомогательный. Тем не менее важен здесь результат, указывающий, что частная производная некоторой функции от p и T , определенной согласно опытным данным о теплоемкостях, дает указание на величину объема при соответствующих давлении и температуре. Но для определения этой функции Φ_2 мы исходили из уравнения

$$TdS - di = -Avdp.$$

Оно может быть написано:

$$dS - \frac{di}{T} = -\frac{Avdp}{T}$$

или

$$d\left(S - \frac{i}{T}\right) - \frac{idT}{T^2} = -\frac{Avdp}{T},$$

что в свою очередь дает:

$$d\left(S - \frac{i}{T}\right) = \frac{idT}{T^2} - \frac{Avdp}{T}.$$

При определении S и i по теплоемкостям мы имели два независимых параметра p и T . Назовем поэтому функцию этих параметров $S - \frac{i}{T}$ через Φ . Тогда получаем:

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT = \frac{idT}{T^2} - \frac{Avdp}{T}.$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{i}{T^2}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = -\frac{Av}{T}.$$

Таким образом, функция Φ обладает таким свойством, что частная производная ее по T ($p = \text{const.}$) позволяет определить теплосодержание, а частная производная по p ($T = \text{const.}$) определяет объем. Далее имеем:

$$S = \Phi + T \frac{\partial \Phi}{\partial T}.$$

Следовательно, если при независимых переменных p и T мы будем знать функцию Φ , то частные производные от этой функции по p и по T дают нам возможность определить v , i , S и далее, разумеется, U , т.-е. внутреннюю энергию. Такая функция носит по Массье название

характеристической функции при независимых параметрах p и T .

Из данных выше соотношений для частных производных ее в свою очередь получаем:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = \frac{\partial i}{\partial p} \frac{1}{T^2} = -A \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right);$$

этим соотношением мы уже пользовались при исследовании диаграммы теплосодержаний Дюшена. Можно было бы поставить вопрос о применении самой функции Φ для исследования диаграммы Дюшена, но путь этот будет, несомненно, сложнее, и, кроме того, определение начального значения Φ при ее нахождении помощью графического интегрирования представит затруднение: начальное значение, т.-е. значение на линии сухого насыщения, пришлось бы определить по энтропии из соотношения

$$\Phi_0 = S_0 - \frac{i_0}{T_0},$$

где все отнесено к точке сухого насыщения. Но данные для сухого насыщения, как мы знаем, хотя и немного, но все-таки расходятся, а это в свою очередь повлияло бы на вид кривых, представляющих функции Φ для различных давлений, а следовательно и на сравнение удельных объемов в перегретом паре, определяемых в этом случае по соотношению:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = -\frac{Av}{T}.$$

Мы рассмотрим теперь, в каком состоянии к функции Φ стоит функция Φ_2 , нами употреблявшаяся. Имеем:

$$\left(S - \frac{i}{T} + AR \ln p \right) T = (\Phi + AR \ln p) T = \Phi_2$$

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial p} = A \frac{v}{p}; \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} = T \frac{\partial \Phi}{\partial T} + \Phi + AR \ln p = S + AR \ln p.$$

Последнее равенство дает возможность написать:

$$T \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} - \Phi_2 = i.$$

Приведенные соотношения указывают, что частная производная от функции Φ_2 по p дает возможность знать удельный объем; частная производная по T дает возможность определить теплосодержание и энтропию; другими словами, Φ_2 может быть названа тоже характеристической функцией, но только лишь в частном

случае для характеристического уравнения формы $pv = RT - \varphi$. Мы видели, что этот частный случай характеристической функции принес нам существенную пользу. Если мы теперь переменим независимые переменные и вместо p и T возьмем v и T , характеристическая функция будет другая. Так как v является одной из независимых переменных, то мы должны выходить из соотношения, в котором имеется полный дифференциал v . Таким соотношением будет основное термодинамическое уравнение

$$dQ = dU + A p dv = T dS.$$

Отсюда получаем:

$$T dS - dU = A p dv,$$

т.-е.

$$d(TS - U) = S dT + A p dv.$$

Выражение в скобках является функцией состояния тела, т.-е. функцией параметров v и T . Ее, как говорилось раньше, иногда называют свободной энергией. Обозначая ее через F , имеем:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial v} dv + \frac{\partial F}{\partial T} dT = A p dv + S dT.$$

Отсюда:

$$\frac{\partial F}{\partial v} = A p, \quad \frac{\partial F}{\partial T} = S, \quad T \frac{\partial F}{\partial T} - F = U$$

$$T \frac{\partial F}{\partial T} + v \frac{\partial F}{\partial v} - F = i.$$

Следовательно, характеристической функцией в этом случае является функция $F = TS - U$, так как через нее и ее частные производные можно выразить p , S , U и i . В насыщенном паре мы не можем взять независимыми переменными p и T , так как там p является функцией T , а потому там нужно взять v и T за независимые переменные. Отыскание характеристической функции там не представляет никаких затруднений, и мы на этом не будем останавливаться. В свою очередь можно сказать, что вместо p и T или v и T можно за независимые переменные взять и другие, какие-нибудь из шести величин p , v , T , S , U , i , если, разумеется, одна не является функцией другой, как p функцией T в насыщенном паре. Возьмем, например, за независимые переменные i и p . Тогда имеем соотношение:

$$dS = \frac{di}{T} - \frac{A v dp}{T} = \frac{\partial S}{\partial i} di + \frac{\partial S}{\partial p} dp$$

и, следовательно, получаем:

$$\frac{\partial S}{\partial i} = \frac{1}{T} \quad (p = \text{const.}) \quad \frac{\partial S}{\partial p} = -\frac{A v}{T} \quad (i = \text{const.}).$$

Таким образом, в этом случае энтропия является характеристической функцией, так как ее частными производными определяется T , затем v и, далее, через них можно выразить U . Но то же самое основное уравнение можно написать в форме

$$dp = \frac{di}{Av} - T \frac{dS}{Av}.$$

Форма эта указывает, что если мы возьмем за независимые переменные i и S , то p явится характеристической функцией, так как в этом случае получаем:

$$\frac{\partial p}{\partial i} = \frac{1}{Av} \quad (S = \text{const.}), \quad \frac{\partial p}{\partial S} = -\frac{T}{Av} \quad (i = \text{const.}),$$

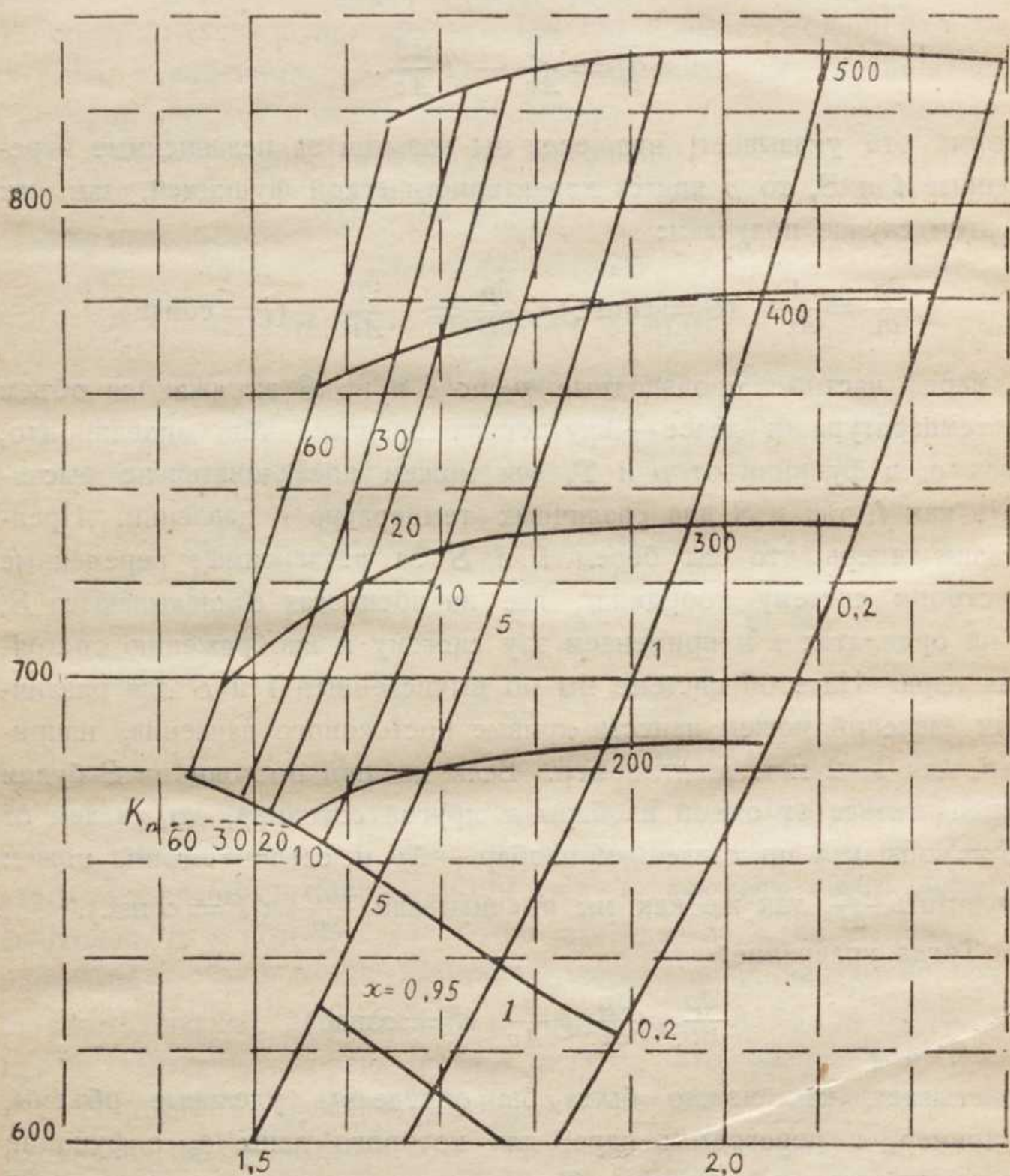
и через частные производные p по i и по S выражаются объем и температура и далее — внутренняя энергия. Мы видели, что, зная c_p в функции от p и T , мы можем последовательно высчитать как i , так и S для различных температур и давлений. Представим теперь, что мы берем i и S за независимые переменные и строим систему координат, где на абсциссах откладываются S , а на ординатах i и применяем эту систему к изображению состояния пара. На этой системе мы по вычисленным i и S для различных давлений можем нанести кривые постоянного давления, например, для 1, 2 и т. д. атмосфер. Если мы при постоянном S будем передвигаться от одной изобары к другой соседней, то узнаем Δi ($S = \text{const.}$), а по давлению изобар — Δp и, следовательно, можем высчитать $\frac{\Delta p}{\Delta i}$, так же как мы высчитывали $\frac{\Delta c_p}{\Delta p}$ ($T = \text{const.}$).

Тогда уравнение:

$$\frac{\partial p}{\partial i} \approx \frac{\Delta p}{\Delta i} \approx \frac{1}{Av} \quad (S = \text{const.})$$

показывает, как можно было бы определять удельные объемы, например, в перегретом паре, для которого даны c_p в функции от температуры и давления. Температуру же точки, для которой определяем объем, мы легко узнаем по таблицам вычисленных нами раньше значений i и S . Этот способ, теоретически очень простой, дает, однако, практически малые результаты и не может быть сравним даже со способом нахождения v по функциям Φ_2 . Но система координат i и S , тем не менее, употребляется для изображения состояния главным образом перегретого и насыщенного пара. Мы даем здесь (на черт. 32) изображение изобар, изотерм, кри-

вой сухого насыщения и участка кривой постоянного паросодержания (разумеется, в области насыщенного пара) — все, построенное по упрощенному уравнению Календара. Масштаб для i взят



Черт. 32.

1 мм = 2 калориям и для энтропий 1 мм = 0,01 $\frac{\text{калория}}{1^\circ}$ или 100 мм = 1 энтропии. Кривая насыщения обозначена числами 0,2; 1; 5 — это все соответствующие давления на кривой насыщения. После давления в 10 атмосфер проведена ниже кривой насыщения еще пунктирная кривая с отметкой K_n — это кривая по Кноб-

лауху, которая, как мы уже говорили, должна расходиться с кривой, построенной по Календару, так как теплосодержание по упрощенному уравнению на кривой насыщения продолжает увеличиваться и после 20 атмосфер, по Кноблауху же оно после 20 атмосфер остается почти постоянным. При этом, разумеется, предполагается одинаковое соответствие между температурами и давлениями насыщения в обоих случаях. Нужно заметить, что само уравнение Календара неупрощенное дает еще большее отступление от линии Кноблауха. Но для области собственно перегрева, как мы видели и как сейчас еще увидим из чертежа, упрощенное уравнение дает первое приближение к величинам Кноблауха. На чертеже в области перегрева нанесены кривые постоянного давления для 0,2; 1; 5; 10; 20; 30; 60 атмосфер и изотермы 200° , 300° , 400° , 500° Цельсия. Построение этих кривых по формулам для теплосодержаний и энтропий, данным выше, не требует объяснений. В области насыщения, где при $p = \text{const.}$ и $T = \text{const.}$, изотермы и изобары совпадают и обращаются в прямые по соотношению

$$dQ_{(p = \text{const.})} = di = TdS$$

и, следовательно, при $T = \text{const.}$

$$\frac{i - i_0}{S - S_0} = T.$$

Отсюда, зная i_0 и S_0 на линии насыщения при данном T , находим какое-нибудь i , задаваясь S или обратно, и ведем прямую изобару (изотерму). Кривая же постоянного паросодержания определится своими точками на этих прямых по соотношению:

$$i_x = q + xr,$$

где x — данное паросодержание, а q и r известны для различных давлений по таблицам. Сравним теперь эту табличку для системы координат i и S с таблицей, данной Кноблаухом. Возьмем изобару в 60 атмосфер. По чертежу непосредственно видим, что теплосодержанию в 700 калорий соответствует энтропия 1,47, то же у Кноблауха: теплосодержанию 784 — энтропия 1,6, у Кноблауха 783 и 1,6. Следовательно, изобара 60 атмосфер, можно сказать, совпадает с Кноблауховской. С другой стороны, для изобары в 1 атмосферу 654 калориям соответствует энтропия 1,8, то же у Кноблауха; далее, 789 калориям — энтропия 2,05; та же энтропия у Кноблауха соответствует 788 калориям.

Еще раз таким образом подтверждается, что величины, вычисленные по упрощенной формуле, могут считаться за первое приближение к тому, что дают Мюнхенские опыты. И в соответствии температур разница с Кноблаухом невелика: например, изотерма 400° Цельсия пересекает изобару 60 атмосфер при теплосодержании 760 калорий, у Кноблауха — 762 и т. д., как уже было выяснено ранее.

Система координат i и S позволяет довольно удобно решить задачу об адиабатическом расширении перегретого пара в том ее случае, когда пар при расширении переходит состояние сухого насыщения и обращается в конце расширения в насыщенный. Так как адиабаты изображаются прямыми, то легко узнать, где адиабата встретит линию сухого насыщения, и, следовательно, приблизительно определить, при каком давлении — и соответственно температуре — это будет. Более же точное значение давления нетрудно потом подыскать по уравнению адиабаты, данному раньше. Также довольно удобно по этой диаграмме находится и работа адиабатического расширения: зная начальные давления и температуру — по конечному давлению узнаем температуру, если нанесено достаточно изотерм на диаграмме; работа же, равная

$$\int p dv = \left| pv - \int v dp \right|_0^1,$$

определится, так как при адиабатическом процессе:

$$dQ = 0 = di - A v dp,$$

и отсюда

$$\int v dp = \frac{i - i_0}{A},$$

а величина $p v - p_0 v_0$ известна, так как при известных начальных и конечных давлениях и температурах объемы известны по характеристическому уравнению. Можно нанести на диаграмму линии постоянного объема: по данному объему находим для различных давлений соответственные температуры по характеристическому уравнению, а затем, разумеется, и соответственные теплосодержания и энтропии, и строим по точкам кривую. Имея такую дополненную диаграмму с кривыми $p = \text{const.}$, $T = \text{const.}$, $v = \text{const.}$, легко находим предварительные решения различных тепловых задач, пользуясь основным уравнением:

$$dQ = T dS = di - A v dp.$$

Столь же легко произвести построение кривых постоянного объема и в области насыщенного пара, пользуясь тем, что паросодержание последовательно определяется на основании уравнения

$$v = xu + \sigma = \text{const.},$$

а по паросодержанию и давлению всегда находим теплосодержание и энтропию.

Обращаясь опять к общему вопросу о характеристических функциях, мы можем сказать, что они помогают нам связать между собой величины, термодинамически характеризующие тело. И мы видели, что, выбрав два каких-нибудь независимых параметра из этих величин и зная характеристическую функцию, мы можем определить остальные термодинамические величины. Это положение и есть основное начало, которым мы должны руководиться при так называемом косвенном определении одних термодинамических величин по другим. Мы видели, что, определив теплоемкость c_p в функции температуры и давления или теплосодержание, как у Дюшена, в функции тех же параметров, мы собственно, теоретически говоря, решаем уже вопрос и о характеристическом уравнении, так как определяется характеристическая функция, а по ней и объем, в зависимости от давления и температуры. Правда, явно мы ее не определяли, но она скрыто употреблялась нами в виде функции Φ_2 , позволившей нам избежать произвольных предположений при первом интегрировании и определении произвольного постоянного. У Дюшена нужно было только одно интегрирование и характеристической функции не было, но само соотношение, на основании которого велось определение кривых I и Y , вытекает непосредственно из сущности характеристической функции. Почему мы не употребляли такого же приема в случае теплоемкостей Кноблауха, какой употребили в случае Дюшена, — мы уже говорили, и ясно это из черт. 29: Мюнхенские теплосодержания не дают возможности отчетливо читать их разность при малых давлениях и высоких температурах. Например, в случае отыскания разностей теплосодержаний для 2 и 4 атмосфер при температуре 200° Цельсия имеем разность $685,8 - 683,15 = 2,65$ калории — число удобное, но уже для 300° Цельсия имеем $733,54 - 732,04 = 1,5$ калории, число уменьшившееся, а далее оно становится меньшим единицы, и тогда не имеет уже смысла оперировать с величинами меньшими, чем допускаемые погрешности. Между тем у Дюшена скорее хуже

читается разность при малых температурах, нежели при больших. Во всяком случае, общие соображения о характеристических функциях, данные выше, позволяют нам выбирать среди различных соотношений, связывающих термодинамические величины, те из них, которыми в каждом данном случае удобнее определить интересующую нас зависимость между p , v и T . И при всяких новых опытах мы, как для характеристики их самих, так и для возможных выводов из них, должны руководствоваться указанными общими соотношениями. При этом еще раз мы заметим, что необходимо независимое, параллельное определение важнейших термодинамических величин, например, теплосодержаний и объемов, в функции давления и температур, и тогда общие соотношения дадут нам возможность взаимной проверки этих определений.

Стр.	Строка.	Напечатано:	Следует:
34	11 сверху	$T_1 v_1^{k_1-1} e^{\alpha T/c_{v_0}}$	$T_1 v_1^{k_1-1} e^{\alpha T_1/c_{v_0}}$
51	2 снизу	$p = 0,25$	$p = 0,52$
62	1 снизу	$\int_2 \frac{dQ}{T}$	$\int_{132} \frac{dQ}{T}$
63	11 снизу	$\int_2^1 \frac{dQ}{T}$	$\int_1^2 \frac{dQ}{T}$
89	9 снизу	$c_3 T_3 + \frac{1}{2} \alpha_3 T_3^2$	$c_3 + \alpha_3 T$
113	3 снизу	Q	Q_1
119	16 сверху	AC	$A \int p dv$
144	3 снизу	T_3	T_s
166	2 сверху	На черт. 29	На черт. 30
166	10 снизу	7,2	6,2
170	(вклейка)	Черт. 20.	Черт. 29.

