ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ВОДЫ

(по ГИББСУ и ФАНЪ-ДЕРЪ-ВААЛЬСУ).

Д. А. Гольдгаммера.

МОСКВА.
Въ Университетской типографіи (М. Катковъ),
на Страстномъ бульварѣ.
1884.

Изъ „Ученыхъ Записокъ Императорскаго Московскаго Университета“,
Отдѣлъ Физико-Математическій, выпускъ шестой.

При изученіи термодинамическихъ свойствъ какого либо тѣла весьма важную услугу оказываетъ знакомство съ термодинамическою поверхностью этого вещества,—поверхностью, служащею геометрическимъ мѣстомъ точекъ, координатами которыхъ являются любые три аргумента изъ пяти, характеризующихъ вполнѣ всякое данное состояніе тѣла: энергія (ε), энтропія (η), объемъ (v), температура (T) и давленіе (p). Уравненіемъ термодинамической поверхности служитъ такъ называемое «уравненіе состоянія тѣла» обыкновенно даваемое въ формѣ нѣкоторой конечной и опредѣленной зависимости между v, p и T. Таково, напр., старое уравненіе Шарля и Бойля и новѣйшія уравненія фанъ-деръ-Ваальса и Клаузіуса. Но методъ, въ которомъ за координаты точки въ пространствѣ принимаются p, v и T, заключаетъ въ себѣ весьма важный недостатокъ: именно, всякая точка подобной термодинамической поверхности, служа геометрическимъ представленіемъ нѣкотораго вполнѣ опредѣленнаго состоянія тѣла, въ то же время не даетъ намъ никакого понятія объ энергіи и энтропіи тѣла въ этомъ состояніи. Для устраненія этого неудобства проф. Гиббсъ предложилъ опредѣлять состояніе тѣла тремя другими аргументами, именно ε, η и v, показавъ, что термодинамическая поверхность, отнесенная къ этой новой системѣ координатъ, всякою своею точкою не только служитъ представленіемъ нѣкотораго опредѣленнаго состоянія тѣла, но въ то же время даетъ возможность судить и о p и T, имѣющихъ мѣсто при этомъ состояніи. Само собою разумѣется, что не можетъ быть и рѣчи объ измѣреніи всего количества энергіи и энтропіи, имѣющихся въ тѣлѣ; говоря, что тѣло обладаетъ a kgm энергіи и b единицами энтропіи, мы будемъ понимать эти выраженія такъ, что въ разсматриваемомъ состояніи тѣло имѣетъ на a kgm энергіи болѣе, чѣмъ въ томъ, энергію котораго мы условились считать равною 0 и на b единицъ энтропіи болѣе, чѣмъ въ томъ, котораго энтропію мы рѣшили принимать равною 0. Выборъ обоихъ этихъ состояній вполнѣ зависитъ отъ насъ, и благодаря этой произвольности получаютъ совершенно опредѣленный смыслъ отрицательныя значенія какъ ε, такъ и η.

Главныя свойства (и въ общихъ чертахъ форма) термодинамической поверхности въ координатахъ ε, η и v, по скольку эти свойства вытекаютъ непосредственно изъ разсмотрѣнія общихъ свойствъ большей части тѣлъ (по крайней мѣрѣ тѣхъ, которыя могутъ существовать во всѣхъ трехъ состояніяхъ: твердомъ, жидкомъ и газообразномъ), весьма обстоятельно изслѣдованы проф. Гиббсомъ въ двухъ ниже названныхъ статьяхъ. Но, для болѣе близкаго ознакомленія съ термодинамическими свойствами различныхъ веществъ, весьма интересно было-бы на чертежѣ изслѣдовать геометрическія свойства термодинамической поверхности для каждаго тѣла въ отдѣльности, дабы потомъ можно было выполнить и самую модель такой поверхности; предлагаемый очеркъ является опытомъ именно въ этомъ направленіи, предпринятымъ для воды. Въ основѣ изысканія положено уравненіе ф. д. Ваальса предпочтительно передъ болѣе точнымъ уравненіемъ Клаузіуса по двумъ причинамъ: во первыхъ, оно ближе всего подходитъ къ уравненію Шарля и Бойля, которымъ пользовался самъ проф. Гиббсъ, и, вовторыхъ, оно проще уравненія Клаузіуса и потому удобнѣе для употребленія въ вычисленіяхъ.

Источниками *служили*:

J. W. Gibbs. Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids.

» » » A method of Geometrical Representation of the thermodynamic Properties of Substances by means of Surface.

(Обѣ статьи въ Transact. of the Connect. Academy. V. II.)

Van der Waals. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 1881.

(Переводъ съ голландскаго Dr. Roth'a.)

§ 1. Выводъ уравненія термодинамической поверхности пара воды изъ уравненія ф. д. Ваальса.

Уравненіе ф. д. Ваальса есть, какъ извѣстно,

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=(1+a)(1-b)(1+\alpha\theta)$$

или

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=(1+a)(1-b)\,T\alpha, \tag{1}$$

гдѣ p выражено въ атмосферахъ, а v—въ частяхъ удѣльнаго объема пара тѣла при $0^{0}C$ и давленіи 1 atm. Это состояніе пара воды, вообще говоря, не встрѣчается при обыкновенныхъ условіяхъ и потому можетъ показаться невозможнымъ; мы ниже убѣдимся, что это состояніе не только вполнѣ возможно, но даже представляетъ собою одинъ изъ случаевъ устойчиваго равновѣсія, впрочемъ съ нѣкоторымъ ограниченіемъ. Что касается до b, то это есть учетверенный объемъ занимаемый молекулами тѣла, выраженный въ тѣхъ же единицахъ, какъ и v. Онъ остается постояннымъ при измѣненіи состоянія тѣла лишь до тѣхъ поръ, пока $v>2b$; поэтому и уравненіе ф. д. Ваальса справедливо только тогда, когда $v>2b$.

Далѣе, a есть выраженная въ атмосферахъ сила, съ которою единица свободной поверхности 1 kg пара тѣла при 0^{0} и 1 atm притягивается внутрь. По ф. д. Ваальсу—это т. н. «specifische Attraction»; при $v>2b$ ее можно считать постоянной.

Наконецъ $\alpha=0{,}003663=\frac{1}{273}$ есть коэффиціентъ кубическаго расширенія,—величина почти постоянная для всѣхъ газовъ; мы ее примемъ постоянною и для пара воды. T есть температура по абсолютной скалѣ; за единицу массы принятъ 1 kg.

Для того чтобы получить уравненіе термодинамической поверхности воды по методу проф. Гиббса, т.-е. въ координатахъ ε, η, v, удобнѣе всего воспользоваться двумя дифференціальными уравненіями, данными Клаузіусомъ [1]), связывающими безконечно малыя измѣненія энергіи и энтропіи съ такими же измѣненіями объема и температуры. Эти уравненія суть:

$$d\eta' = \frac{C_v}{T}\,dT + \frac{dp}{dT}\,dv \text{ и } d\varepsilon = C_v dT + \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)dv.$$

Въ этихъ уравненіяхъ C_v есть выраженная въ механическихъ единицахъ работы удѣльная теплота при постоянномъ объемѣ, такъ что, если c есть та же удѣльная теплота въ калоріяхъ, то $C_v = Jc$, гдѣ J— механическій экваваленть теплоты.

Кромѣ того у насъ $d\eta' = Jd\eta$, и потому мы можемъ переписать оба уравненія такъ:

$$Jd\eta = Jc\frac{dT}{T} + \frac{dp}{dT}\,dv \tag{2}$$

и

$$d\varepsilon = JcdT + \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)dv. \tag{3}$$

Проинтегрируемъ теперь оба эти уравненія, подставивъ въ нихъ предварительно $\frac{dp}{dT}$, опредѣленное изъ ур. (1); если послѣ интеграціи изъ двухъ полученныхъ уравненій исключимъ T, мы будемъ имѣть конечное соотношеніе между ε, η, v, т.-е. искомое уравненіе термодинамической поверхности.

Изъ уравненія ф. д. Ваальса (1) имѣемъ

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha(1+a)(1-b)}{v-b} \text{ и } T\frac{dp}{dT} - p = \frac{a}{v^2}.$$

Вставимъ теперь эти выраженія въ ур. (2) и (3), но предварительно замѣтимъ, что единицы, которыми измѣряются p и v въ ур. (2) и (3) и сейчасъ полученныхъ уравненіяхъ неодинаковы.

[1]) *R. Clausius*, Die mechanische Wärmetheorie, erster Band, S. 214, zweite Auflage, 1876.

Въ самомъ дѣлѣ, въ уравненіяхъ Клаузіуса p выражается въ килограммахъ на кв. метръ, v — въ куб. метрахъ; между тѣмъ въ уравненіи (1) за единицу давленія принята 1 atm и за единицу объема — удѣльный объемъ пара воды при 0°C и 1 atm давленія. Если этотъ объемъ мы назовемъ черезъ σ и примемъ 1 atm=10334 kg, то, очевидно, p atm $=$ 10334. p kg и v (въ единицахъ ф. д. Ваальса) $= \frac{v}{\sigma}$ cbm. Поэтому ур. (2) и (3) надо переписать такъ:

$$Jd\eta = Jc\frac{dT}{T} + \frac{10334.\sigma\,\alpha\,(1+a)(1-b)}{v-b}\,dv \tag{4}$$

и

$$d\varepsilon = Jc\,dT + \frac{a}{v^2}\,10334.\sigma dv, \tag{5}$$

гдѣ уже v измѣряется въ единицахъ ф. д. Ваальса, а ε — въ килограмметрахъ. Проинтегрируемъ теперь уравненіе (4) въ предѣлахъ отъ нѣкотораго состоянія тѣла, опредѣляемаго аргументами T_0, v_0, η_0, до состоянія, опредѣляемаго аргументами T, v, η. Получимъ

$$J(\eta-\eta_0) = Jc\,lg\,\frac{T}{T_0} + 10334.\sigma\alpha\,(1+a)(1-b)\,lg\,\frac{v-b}{v_0-b}$$

или же

$$lg\left(\frac{T}{T_0}\right) = \frac{\eta-\eta_0}{c} - \frac{10334.\sigma\alpha(1+a)(1-b)}{J}\cdot\frac{1}{c}\,lg\,\frac{v-b}{v_0-b};$$

откуда, обозначая для краткости $\frac{10334.\sigma\alpha(1+a)(1-b)}{J}$ черезъ R, имѣемъ

$$\frac{T}{T_0} = e^{\frac{\eta-\eta_0}{c}}\cdot\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)^{-\frac{R}{c}}$$

или

$$T = T_0\,e^{\frac{\eta-\eta_0}{c}}\cdot\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)^{-\frac{R}{c}}. \tag{6}$$

Интегрируя далѣе ур. (5) въ тѣхъ же предѣлахъ и обозначая черезъ A произвольное постоянное интеграціи, находимъ

$$\varepsilon = JcT - \frac{a.10334.\sigma}{v} + A. \qquad (7)$$

Намъ остается теперь исключить T изъ ур. (6) и (7); вставляя для этого значеніе T, опредѣляемое ур. (6), въ ур. (7), имѣемъ

$$\varepsilon = Jc\, T_0\, e^{\frac{\eta-\eta_0}{c}} \left(\frac{v-b}{v_0-b}\right)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a.10334.\sigma}{v} + A$$

или

$$\varepsilon = A + JcT_0\, e^{-\frac{\eta_0}{c}} (v_0-b)^{\frac{R}{c}} .\ e^{\frac{\eta}{c}} (v-b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a.10334.\sigma}{v}$$

или

$$\frac{1}{10334.\sigma}\varepsilon = \frac{A}{10334.\sigma} + \frac{Jc}{10334.\sigma} T_0 e^{-\frac{\eta_0}{c}} (v_0-b)^{\frac{R}{c}}\ e^{\frac{\eta}{c}} (v-b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a}{v}.$$

Нетрудно упростить полученное уравненіе. Въ самомъ дѣлѣ, начальное состояніе тѣла (v_0, η_0, T_0, ε_0) у насъ совершенно произвольно; мы можемъ поэтому принять $v_0 - b = 1$, т.-е. $v_0 = 1 + b$. Далѣе, мы не можемъ измѣрить *абсолютное* количество энтропіи, присущее опредѣленному состоянію тѣла; иначе говоря, положеніе *нуля* энтропіи вполнѣ неопредѣленно; это даетъ намъ право принять $\eta = 0$ именно тогда, когда состояніе тѣла характеризуется значеніями v_0, T_0, ε_0. Итакъ мы примемъ $\eta_0 = 0$; кромѣ того у насъ и T_0 произвольно; мы можемъ, стало-быть, принять

$$JcT_0 = 10334.\sigma.$$

Тогда написанное выше уравненіе принимаетъ видъ:

$$\varepsilon \frac{1}{10334.\sigma} = \frac{A}{10334.\sigma} + e^{\frac{\eta}{c}} (v-b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a}{v},$$

и при $v_0 = 1 + b$, $\eta_0 = 0$ имѣемъ

$$\frac{\varepsilon_0}{10334.\sigma} = \frac{A}{10334.\sigma} - \frac{a}{1+b}.$$

Наконецъ произвольность положенія нуля энергіи позволяетъ намъ принять, что при $v_0=1+b$, $\eta_0=0$, $JcT_0=10334.\sigma$,

$$\frac{\varepsilon_0}{10334.\sigma}=\frac{a}{1+b}.$$

Этимъ выборомъ положенія нуля энергіи мы обращаемъ A въ нуль, и уравненіе термодинамической поверхности пара воды въ координатахъ ε, η, v въ окончательномъ видѣ будетъ

$$\varepsilon.\frac{1}{10334.\sigma}=e^{\frac{\eta}{c}}(v-b)^{-\frac{R}{c}}-\frac{a}{v}.$$

§ 2. Опредѣленіе величины σ.

Для приложенія полученной формулы къ построенію разнаго рода кривыхъ линій намъ нужно еще знать числовыя значенія постоянныхъ количествъ a, b, c, σ и R.

Что касается b, то изъ наблюденій Заіончевскаго [1])

$$5{,}5\ b=0{,}00575,\ \text{откуда}\ b=0{,}00105;$$

точно также

$$\frac{a}{b}=8{,}2,\ \text{откуда}\ a=0{,}00861.$$

Далѣе, удѣльная теплота пара воды, которую мы примемъ постоянною въ тѣхъ предѣлахъ, въ которыхъ можетъ имѣть смыслъ полученное уравненіе термодинамической поверхности, опредѣленная изъ формулы Гирна у Цейнера [2]), есть 0,3469.

Остается опредѣлить σ. Для этого мы можемъ поступить такимъ образомъ: ф. д. Ваальсъ въ своей вышеназванной статьѣ[3]) доказалъ, что «отношеніе разности между удѣльными объемами пара и жидкости къ учетверенному объему молекулъ (b) при давленіяхъ, составляющихъ равныя доли критическихъ давленій, есть для всѣхъ тѣлъ одна и таже величина.» Это значитъ, что если u, u_1, u_2... суть названныя разности, выраженныя въ куб. метрахъ,

[1]) *Van der Waals* S. 135.

[2]) *G. Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. S. 435—440.

[3]) *Van der Waals* S. 134.

$b, b_1, b_2 \ldots$ объемы молекулъ, выраженные въ единицахъ ф. д. Ваальса, и наконецъ $\sigma, \sigma_1, \sigma_2 \ldots$ объемы ф. д. Ваальсовской единицы объема въ куб. метрахъ, взятые для давленій, составляющихъ равныя доли критическихъ для различныхъ тѣлъ, то

$$\frac{u}{b\sigma} = \frac{u_1}{b_1\sigma_1} = \frac{u_2}{b_2\sigma_2} = \ldots = const. \qquad (8 \quad \cancel{(10)}$$

Этимъ уравненіемъ мы и воспользуемся для опредѣленія ς воды. Именно, пусть $u, b, \sigma; u_1, b_1, \sigma_1$ и u_2, b_2, σ_2 соотвѣтственно относятся къ водѣ (H_2O), сѣрнистому углероду (CS_2) и эѳиру (Aeth). Изъ наблюденій Заіончевскаго [1]) критическія давленія названныхъ веществъ найдены такими:

для CS_2: $p_1 = 74{,}7$ atm, для Aeth: $p_2 = 36{,}9$ atm.

Что касается воды, то за неимѣніемъ опытныхъ данныхъ относительно ея критическаго давленія, воспользуемся гадательною цифрою въ 280 atm, которая немного разнится отъ приведенной у ф. д. Ваальса цифры 278 atm. Далѣе

$$b = 0{,}00105; \; b_1 = 0{,}00334; \; b_2 = 0{,}00575.$$

Наконецъ объемъ пара CS_2 при 0°C и 1 atm давленія приблизительно въ 352 раза болѣе, чѣмъ объемъ жидкости при тѣхъ же условіяхъ [2]); а такъ какъ объемъ жидкаго CS_2 при 0° и 1 atm по Цейнеру [3]) есть 0,0008 cbm, то искомое $\sigma_1 = 0{,}0008 \,.\, 352$ cbm или въ литрахъ

$$\sigma_1 = 281{,}6 \text{ l.}$$

Что же касается σ_2, то изъ формулы [4])

$$p_2 = \frac{a_2}{27 b_2^{\,2}} \,,$$

---

[1]) ibid. S. 136.

[2]) ibid. S. 106.

[3]) *Zeuner* S. 288.

[4]) *Van der Waals* S. 92.

гдѣ p_2 есть критическое давленіе, находимъ $a_2=27p_2b^2_2$; а такъ какъ по Каньяръ-де-ла Туру $p_2=37{,}5$, $b_2=0{,}005$ и для объема жидкаго Aeth. при 0° и 1 atm $\frac{a_2}{v_2^2}=1310$ или $a_2=1310v_2^2$, то очевидно

$$v_2^2=\frac{27p_2b_2^2}{1310},$$

откуда

$$v_2=0{,}0043957.$$

Но тотъ же объемъ въ литрахъ есть 1,36 [1]); стало быть, искомое

$$\sigma_2=\frac{1{,}36}{0{,}0043957} \quad \text{или} \quad \sigma_2=309{,}4\ \mathrm{l}.$$

Изъ формулы ~~(10)~~ (8) находимъ, съ одной стороны,

$$\sigma=\frac{b_1\sigma_1}{b}\cdot\frac{u}{u_1},$$

съ другой—

$$\sigma=\frac{b_2\sigma_2}{b}\cdot\frac{u}{u_2}.$$

Вычислимъ σ изъ каждой изъ этихъ формулъ отдѣльно; для этого опредѣлимъ сначала $\frac{u}{u_1}$ для разныхъ давленій, а потомъ $\frac{u}{u_2}$.

Выберемъ нѣсколько произвольныхъ давленій для воды, напр.

1, 2,5, 4, 8, 12, 13,5 atm;

тогда по нимъ, зная критическія давленія для воды, Aeth и CS_2, легко найти «соотвѣтственныя» (т.-е. составляющія равныя доли критическихъ давленій) давленія для послѣднихъ двухъ тѣлъ. Эти давленія составляютъ такую табличку:

---

[1]) *Van der Waals* S. 105.

Тѣла.	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.	№ 5.	№ 6.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
H_2O	760	1900	3040	6080	9120	10260
CS_2	202,76	506,89	811,03	1622,06	2433,08	2737,22
Aeth	100,16	250,39	400,64	801,28	1201,92	—

Для этихъ давленій изъ таблицъ Цейнера[1]) для воды непосредственно, а для CS_2 и Aeth интерполяціей заимствуемъ слѣдующія соотвѣтственныя значенія для u, u_1 и u_2, а потомъ опредѣляемъ и $\frac{u}{u_1}$ и $\frac{u}{u_2}$.

№	H_2O u	CS_2 u_1	Aeth u_2	$\frac{u}{u_1}$	$\frac{u}{u_2}$
	cbm.	cbm.	cbm.		
1	1,6494	0,1560	—	1,43	—
2	0,6961	0,5090	0,9926	1,37	0,70
3	0 4474	0,3204	0,6298	1,40	0,71
4	0,2329	0,1656	0,3175	1,41	0,74
5	0 1589	0,1140	0,2223	1,39	0,72
6	0,1421	0,0998	—	1,42	—

Какъ и слѣдовало ожидать, какъ $\frac{u}{u_1}$, такъ и $\frac{u}{u_2}$ остаются почти постоянными при всѣхъ давленіяхъ Такимъ образомъ изъ шести данныхъ находимъ среднее $\frac{u}{u_1} = 1,40$, и изъ четырехъ данныхъ $\frac{u}{u_2} = 0,72$.

[1]) *Zeuner*, Tabellen, 10, 7a, 7b, 2a и 2b.

Далѣе, изъ приведенныхъ выше данныхъ имѣемъ

$$\sigma_1 b_1 = 0,00334.281.6 = 0,940544;$$

отсюда

$$\frac{\sigma_1 b_1}{b} = 895,7;$$

$$\sigma_2 b_2 = 0,00575.309.4 = 1.77905;$$

$$\frac{\sigma_2 b_2}{b} = 1694,3;$$

наконецъ

$$\sigma = \frac{b_1 \sigma_1}{b} \frac{u}{u_1} = 1253,98$$

и

$$\sigma = \frac{b_2 \sigma_2}{b} \frac{u}{u_2} = 1219,9.$$

Итакъ двумя различными способами мы получили значенія для σ если не вполнѣ одинаковыя, то во всякомъ случаѣ достаточно близкія другъ къ другу, чтобы можно было воспользоваться ихъ ариѳметической срединой для дальнѣйшихъ вычисленій. Замѣтимъ, что особеннаго совпаденія и ждать было нельзя при неполной точности самой формулы ф. д. Ваальса; поэтому мы примемъ

$$\sigma = 1,237 \text{ cbm}.$$

Наконецъ у насъ

$$R = \frac{(1+a)(1-b)\alpha.10334.\sigma}{J},$$

гдѣ J есть механическій эквивалентъ теплоты и равенъ 427 kgm, поэтому

$$R = 0,11049.$$

ДІАГРАММА (ηv).

§ 3. Проэкція линій равной энергіи на плоскость (ηv).

Если въ уравненіи

$$\frac{1}{10334.1,237}\varepsilon = e^{\frac{\eta}{c}}(v-b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a}{v},$$

представляющемъ какъ уже было сказано, не всю термодинамическую поверхность воды, а лишь ту ея часть, которой точки служатъ геометрическимъ представленіемъ состояній воды, опредѣляемыхъ уравненіемъ ф. д. Ваальса, мы примемъ $\varepsilon = const$, то

$$e^{\frac{\eta}{c}}(v-b)^{-\frac{R}{c}} = \frac{a}{v} + const$$

или

$$\frac{\eta}{c} Loge - \frac{R}{c} Log(v-b) = Log\left(\frac{a}{v} + const\right)$$

или

$$\eta = \frac{1}{Loge}\left\{ cLog\left(\frac{a}{v} + const\right) + RLog(v-b)\right\} \qquad \text{(I)}$$

будетъ, очевидно, общимъ уравненіемъ всей системы кривыхъ—сѣченій нашей поверхности плоскостями, параллельными плоскости (ηv). Такъ какъ всѣ эти кривыя очевидно проэктируются на плоскость координатъ (ηv), не мѣняя ни формы, ни размѣровъ, то ур. (I) будетъ служить, такъ сказать, уравненіемъ проэкцій всей системы линій равной энергіи на плоскость (ηv).

Не трудно вычертить нѣкоторыя изъ этихъ кривыхъ. Такъ, напр., принимая послѣдовательно $\varepsilon_1 = -1000$, $\varepsilon_2 = 0$, $\varepsilon_3 = 10000$, $\varepsilon_4 = 20000$, $\varepsilon_5 = 50000$, $\varepsilon_6 = 100000$ и $\varepsilon_7 = 10000000$, для слѣдующихъ семнадцати значеній v, именно

0,0023, $3b$. $5b$. $10b$, $20b$, $30b$, $40b$, $50b$, $65b$, $80b$, $100b$, $150b$, $200b$, $300b$, $500b$, $600b$ и 1,

получимъ соотвѣтственныя значенія η, помѣщенныя въ прилагаемой таблицѣ № I.

ТАБЛИЦА № I.

v	η при $\varepsilon=-1000$	η при $\varepsilon=0$	η при $\varepsilon=10000$	η при $\varepsilon=20000$	η при $\varepsilon=50000$	η при $\varepsilon=100000$	η при $\varepsilon=10000000$	η при $\varepsilon=\infty$
0,0023	—0,29	—0,28	—0,22	—0,16	—0,06	+0,11	+1,55	
3b	—0,35	—0,34	—0,25	—0,18	—0,024	0,14	1,61	
5b	—0,45	—0,416	—0,30	—0,20	—0,01	0,17	1,69	
10b	—0,62	—0,58	—0,35	—0,214	+0,024	0,23	1,78	
20b	—0,82	—0,74	—0,37	—0,20	0,074	0,30	1,86	
30b	—0,95	—0,836	—0,37	—0,18	0,11	0,34	1,91	
40b	—1,07	—0,904	—0,36	—0,15	0,14	0,37	1,944	
50b	—1,18	—0,95	—0,35	—0,14	0,16	0,40	1,968	
65b	—1,32	—1,02	—0,33	—0,12	0,186	0,42	1,996	
80b	—1,57	—1,066	—0,32	—0,10	0,206	0,44	2,022	
100b	—2,17	—1,12	—0,30	—0,08	0,23	0,47	2,046	
150b	—∞	—1,24	—0,27	—0,038	0,27	0,51	2,096	
200b		—1,29	—0,24	—0,01	0,304	0,546	2,126	
300b		—1,378	—0,20	+0,03	0,35	0,59	2,174	
500b		—1,498	—0,15	0,09	0,402	0,64	2,232	
600b		—1,57	—0,13	0,108	0,42	0,66	2,254	
1		—1,65	—0,08	0,158	0,47	0,71	2,306	
возр. до ∞	мнимы	убыв. до —∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	кривая всѣми точками удалена въ ∞

Чертежъ I представляетъ всѣ эти кривыя; масштабами какъ въ этомъ, такъ и во всѣхъ остальныхъ, служатъ

для объемовъ: b=0,25 mm,

для энтропіи: единица $[\eta]$=50mm,

для энергіи: 10334.1,237 kgm=10 mm.

За направленія осей координатъ ε, η, v приняты: оси ε—обычное направленіе оси z (вертикально вверхъ), оси v — обычное направленіе оси x (направо), оси η—обычное направленіе оси y (впередъ). Начало координатъ выбрано произвольно на плоскости $v = 0$.

§ 4. Проэкція изотермъ на плоскость координатъ (ηv).

Если изъ уравненія

$$\eta = \frac{1}{Loge}\left\{cLog\left(\frac{a}{v} + \frac{1}{10334.1,237}\varepsilon\right) + RLog(v-b)\right\}$$

и какого либо другаго общаго уравненія, выражающаго зависимость между ε, v и T, мы исключимъ ε, то получимъ соотношеніе между η, v и T, при чемъ, очевидно, это новое уравненіе, если принять въ немъ $T{=}const$, будетъ уравненіемъ цѣлой системы кривыхъ, лежащихъ въ плоскости (ηv),—кривыхъ, уравненія которыхъ разнятся между собою только значеніями параметра T. Такимъ образомъ понятно, что названное уравненіе будетъ служить уравненіемъ системы изотермическихъ линій, начерченныхъ на термодинамической поверхности и проэктированныхъ на плоскость (ηv). Итакъ, исключимъ ε изъ уравненія

$$\eta = \frac{1}{Loge}\left\{cLog\left(\frac{a}{v} + \frac{1}{10334.1{,}237}\,\varepsilon\right) + RLog(v-b)\right\}$$

и ур. (7). Искомое уравненіе системы изотермъ будетъ

$$\eta = \frac{1}{Loge}\left\{cLog\left(Jc\,T\frac{1}{10334.1{,}237}\right) + RLog(v-b)\right\}. \qquad \text{(II)}$$

Полагая здѣсь послѣдовательно T равнымъ

200, 273, 373, 450, 550, 663, 900,

получимъ уравненіе проэкцій изотермъ этихъ температуръ.

Эти уравненія, очевидно, различаются лишь значеніями постояннаго

$$\frac{1}{Loge}cLog\left(Jc\,T\frac{1}{10334.\sigma}\right).$$

Такимъ образомъ на плоскости (ηv) изотермы являются логариѳмическими кривыми, тождественными по формѣ: измѣненія значенія T производятъ только перемѣщеніе кривой параллельно оси η. Этимъ обстоятельствомъ облегчается трудъ вычерчиванія изотермъ: въ самомъ дѣлѣ, достаточно, давая въ уравненіи одной какой нибудь изотермы, напр. 200^0, для v тѣже значенія, что и въ таблицѣ № I, найти по нимъ соотвѣтственныя значенія для η; тогда, при тѣхъ же значеніяхъ v, соотвѣтственныя значенія η для другихъ изотермъ получатся черезъ прибавленіе къ найденнымъ значеніямъ η соотвѣтственной разности въ величинѣ постояннаго количества

$$\frac{1}{Loge}\, cLog\, \frac{JcT}{10334.1,237}\,.$$

Значенія ~~этого~~ количества для разныхъ температуръ и соотвѣтственныя разности суть:

T	$cLog\frac{JcT}{10334.1,237}$	Разности.
200	0,12657	
273	0,17350	0,108
373	0,22054	0,108
450	0,24882	0,066
550	0,27907	0,070
663	0,30721	0,066
900	0,35325	0,106

Такимъ образомъ значенія для η представятся въ видѣ таблицы № II.

По этимъ даннымъ вычерчены изотермы на чер. II.

§ 5. Проэкція линій равнаго давленія на плоскость (ηv).

Уравненіе

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=(1+a)(1-b)\alpha T$$

можетъ быть написано въ видѣ

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=JRT.0,0000782,$$

гдѣ

$$0,0000782=\frac{1}{10334.1,237};$$

отсюда

$$JT.0,0000782=\frac{1}{R}\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b).$$

Съ другой стороны, изъ уравненія

$$\varepsilon.0,0000782+\frac{a}{v}=JcT.0,0000782$$

ТАБЛИЦА № II.

v	η при $T=0$	η при $T=200$	η при $T=273$	η при $T=373$	η при $T=450$	η при $T=550$	η при $T=663$	η при $T=900$	η при $T=\infty$
0,0023	Кривая всѣми точками удалена въ — ∞	—0,45	—0,342	—0,234	—0,168	—0,098	—0,032	+0,074	Кривая всѣми точками удалена въ ∞
3b		—0,39	—0,282	—0,174	—0,108	—0,038	+0,028	0,134	
5b		—0,31	—0,202	—0,094	—0,028	+0,042	0,108	0,214	
10b		—0,22	—0,112	—0,004	+0,062	0,132	0,198	0,304	
20b		—0,15	—0,042	+0,066	0,132	0,202	0,268	0,374	
30b		—0,09	+0,0018	0,126	0,192	0,262	0,328	0,434	
40b		—0,06	0,048	0,156	0,222	0,292	0,358	0,464	
50b		—0,04	0,068	0,176	0,242	0,312	0,378	0,484	
65b		—0,01	0,098	0,206	0,272	0,342	0,408	0,514	
80b		+0,02	0,128	0,236	0,302	0,372	0,438	0,544	
100b		0,04	0,148	0,256	0,322	0,392	0,458	0,564	
150b		0,09	0,198	0,306	0,372	0,442	0,508	0,614	
166,8b		0,098	0,206	0,314	0,380	0,450	0,516	0,622	
200b		0,12	0,228	0,336	0,402	0,472	0,538	0,644	
300b		0,16	0,268	0,376	0,442	0,512	0,578	0,684	
500b		0,22	0,328	0,436	0,502	0,572	0,638	0,744	
600b		0,24	0,348	0,456	0,522	0,592	0,658	0,764	
1		0,29	0,398	0,506	0,572	0,642	0,708	0,814	
1304,8b		0,326	0,434	0,542	0,608	0,678	0,748	0,854	
166,6		0,856	0,964	1,072	1,138	1,248	1,314	1,420	
возр. до ∞		возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	

очевидно, что

$$JT.0{,}0000782 = \frac{1}{c}\left(\varepsilon.0{,}0000782 + \frac{a}{v}\right).$$

Такимъ образомъ находимъ

$$\varepsilon.0{,}0000782 + \frac{a}{v} = \frac{c}{R}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b).$$

Этимъ уравненіемъ и можно воспользоваться для исключенія ε изъ уравненія сѣченія термодинамической поверхности плоскостями параллельными (ηv). Въ результатѣ исключенія получимъ уравненіе

$$\eta = \frac{1}{Loge}\left\{ cLog\left[\frac{c}{R}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)\right] + RLog\,(v-b)\right\}, \qquad \text{(III)}$$

которое при $p = const$, какъ выражающее зависимость между η и v, будетъ очевидно ничѣмъ инымъ, какъ уравненіемъ проэкціи на плоскость (ηv) линій равнаго давленія, начерченныхъ на термодинамической поверхности.

Эти линіи названы профессоромъ Гиббсомъ «изопіестическими».

Примемъ теперь въ ур. (III) послѣдовательно p равнымъ:

0,00605 atm (4,6 mm *Hg*), 1, 9,252, 100, 280.

Для выше выбранныхъ значеній v и еще нѣкоторыхъ другихъ мы получимъ соотвѣтственныя значенія для η, показанныя въ таблицѣ № III.

Кривыя съ ур. (II) и (III) представлены на чер. II,—одновременно изотермы и изопіестическія линіи.

§ 6. Совокупность кривыхъ, представленныхъ на чер. I и II, является такимъ образомъ полною проэкціею термодинамической поверхности со всѣми начерченными на ней линіями на плоскость (ηv). Эта проэкція—одна довольно наглядно представляетъ собою различныя термодинамическія свойства разсматриваемаго нами тѣла и названа у Гиббса «volume-entropy diagramme».

ТАБЛИЦА № III.

v	η при $p=0{,}00605$	η при $p=1$	η при $p=9{,}252$	η при $p=100$	η при $p=280$	η при $p=\infty$
0,0023	—0,10	—0,10	—0,09	—0,08	—0,04	
$3b$	—0,08	—0,08	—0,07	—0,04	+0,02	
$5b$	—0,11	—0,11	—0,10	—0,02	0,11	
$10b$	—0,22	—0,22	—0,18	+0,06	0,306	
$20b$	—0,37	—0,34	—0,24	0,27	0,59	
$30b$	—0,45	—0,41	—0,20	0,43	0,77	
$40b$	—0,51	—0,45	—0,15	0,55		
$50b$	—0,56	—0,47	—0,09	0,65	0,999	
$65b$	—0,62	—0,48	—0,022	0,75		
$80b$	—0,67	—0,47	+0,07	0,83	1,215	
$100b$	—0,72	—0,44	0,16			
$150b$	—0,81	—0,35	0,33			
$166{,}8b$			0,38			
$200b$	—0,88	—0,27	0,46	1,28	1,63	
$300b$	—0,96	—0,14	0,70			
$500b$	—1,04	+0,11	0,88			
$600b$	—1,06	0,193	0,96	1,80	2,192	
1	—1,07	0,40	1,10			
1,37	—1,04	0,542				
5	—0,62					
10	—0,317					
50	+0,416					
100	0,732					
166,6	0,964					
возрастаетъ до ∞	возрастаетъ до ∞	возрастаетъ до ∞	возрастаетъ до ∞	возрастаетъ до ∞	возрастаетъ до ∞	Кривая всѣми точками удалена въ ∞

Остановимся нѣсколько на формѣ кривыхъ равной энергіи, въ нее входящихъ: прежде всего надо припомнить, что уравненіе, которымъ мы пользовались при построеніи кривыхъ, какъ и уравненіе ф. д. Ваальса, имѣетъ силу лишь при $v>2b$, т. е. для объемовъ воды, какъ несомнѣннаго пара, или однородной смѣси воды и пара. Легко прослѣдить и дальнѣйшее теченіе кривыхъ при $v<2b$, т. е. для несомнѣнно жидкихъ состояній воды.

Въ самомъ дѣлѣ, объемъ жидкой воды почти остается постояннымъ при измѣненіи (въ извѣстную сторону) температуры и давленія, если этотъ объемъ менѣе $2b$. Это значитъ, что дальнѣйшее теченіе линій равной энергіи представляется въ видѣ прямыхъ линій, почти параллельныхъ оси η. Далѣе, изъ ур. (I) нетрудно составить себѣ понятіе и о томъ, въ какую сторону направлены эти прямыя. Для этого стоило бы только давать v значенія, немного меньшія $2b$ тогда мы нашли бы для этихъ значеній значенія энтропіи, хотя и несовсѣмъ точныя, но во всякомъ случаѣ могущія служить указаніемъ на то, возрастаетъ ли энтропія при убываніи v за предѣломъ $v=2b$, или же убываетъ. Такимъ способомъ найдемъ, что энтропія у изоэнергическихъ линій

$\varepsilon=-1000$	$\varepsilon=0$	$\varepsilon=10000$	$\varepsilon=20000$	$\varepsilon=50000$	$\varepsilon>50000$
сначала возрастаетъ, потомъ убываетъ.	то же.	то же.	то же.	постоянно убываетъ.	то же.

Какъ показываетъ чер. I, изодинамическія линіи, кромѣ тѣхъ, которыя соотвѣтствуютъ нулевому и отрицательнымъ значеніямъ энергіи, а также $\varepsilon>30000-40000$ kgm, суть кривыя одного типа. У всѣхъ энтропія сначала возрастаетъ при возрастаніи $v (v<2b)$ и достигаетъ нѣкотораго maximum'а; затѣмъ убываетъ снова съ возрастаніемъ v, достигаетъ нѣкотораго minimum'а и затѣмъ снова возрастаетъ до ∞ при $v=\infty$. Maximum'а и minimum'а нѣтъ при $\varepsilon \gtreqless 50000$ kgm.

Нѣсколько иначе обстоитъ дѣло у кривой, соотвѣтствующей значенію $\varepsilon=0$. Во-первыхъ, здѣсь кривая не имѣетъ выше описаннаго minimum'а; во-вторыхъ, при $v=\infty$, η дѣлается равнымъ не

$+\infty$, а $-\infty$. Послѣднее обстоятельство не трудно обнаружить такимъ образомъ: уравненіе изодинамической линіи при $\varepsilon=0$ есть

$$\eta Loge=cLog\frac{a}{v}+RLog(v-b),$$

и при $v=\infty$ мы получаемъ неопредѣленность $\eta=-\infty+\infty$. Для опредѣленія истиннаго значенія η, представимъ уравненіе въ видѣ:

$$e^{\frac{\eta}{c}}=\frac{a(v-b)^{\frac{R}{c}}}{v}$$

и продифференцируемъ въ правой части числитель и знаменатель, каждый отдѣльно, по v. Получимъ

$$e^{\frac{\eta}{c}}=lim\frac{Ra}{c}(v-b)^{\frac{R}{c}-1}$$

и при $v=\infty$ имѣемъ

$$e^{\frac{\eta}{c}}=0,$$

ибо

$$\frac{R}{c}-1<0\ ;$$

откуда заключаемъ, что при $v=\infty$, $\eta=-\infty$.

У кривыхъ, характеризуемыхъ отрицательными значеніями энергіи, происходитъ нѣчто особенное. Именно, легко видѣть, что ур. (I) при отрицательныхъ значеніяхъ *const* можетъ давать дѣйствительныя значенія для η только до тѣхъ поръ, пока абсолютная величина *const* менѣе $\frac{a}{v}$. Для тѣхъ значеній v, при которыхъ $const=\frac{a}{v}$, $\eta=-\infty$, а при $const>\frac{a}{v}$, η дѣлается мнимымъ; такъ напр., у изоэнергической линіи для $\varepsilon=-1000$ kgm мы имѣемъ для η дѣйствительныя значенія только при $v<150b$ (приблизительно). При v, опредѣляемомъ уравненіемъ $\frac{a}{v}=0{,}0782$, $\eta=-\infty$, и для всѣхъ бóльшихъ значеній η—мнимо.

У кривыхъ, соотвѣтствующихъ отрицательнымъ значеніямъ $\varepsilon<1000$ kgm, подобное обстоятельство имѣетъ мѣсто, очевидно, при бóльшихъ значеніяхъ v; у кривыхъ, характеризуемыхъ значеніями $\varepsilon > 1000$ kgm, $\eta = -\infty$ уже при значительно меньшихъ значеніяхъ v.

Такимъ образомъ мы приходимъ къ заключенію, что у всякаго объема воды энергія можетъ быть понижаема лишь до тѣхъ поръ, пока она, ставши отрицательной, не будетъ по абсолютной величинѣ менѣе $\frac{a}{v}$.

§ 7. Обратимся теперь къ изотермамъ и изопіестическимъ линіямъ. Совершенно такъ же, какъ и въ разобранномъ сейчасъ случаѣ, мы должны заключить, что всѣ эти кривыя для жидкой воды при $v < 2b$ суть почти прямыя, параллельныя оси η. Какъ показываетъ таблица № II, у всѣхъ изотермъ пара воды энтропія убываетъ при убываніи v; при дальнѣйшемъ (когда $v < 2b$) убываніи объема при постоянной температурѣ, т. е. при изотермическомъ сжатіи, воду пришлось бы охлаждать, ибо отъ сжатія она стремилась бы нагрѣваться. Это значитъ, что энтропія тоже должна убывать. При $v = \infty$ у всѣхъ изотермъ $\eta = \infty$; изотерма абсолютнаго 0 всѣми точками удаляется въ $-\infty$.

Что касается, наконецъ, изопіестическихъ линій на плоскости (ηv), то всѣ онѣ даютъ $\eta = \infty$ при $v = \infty$. При убываніи v, начиная съ $v = 2b$ при постоянномъ давленіи, т. е. при охлажденіи воды, энтропія, ясно, должна убывать. Чер. II показываетъ далѣе, что всѣ изопіестическія линіи имѣютъ такое теченіе: съ убываніемъ v, начиная съ $v = \infty$, η тоже убываетъ и достигаетъ minimum'а; потомъ, при дальнѣйшемъ убываніи v, начинаетъ возрастать, достигаетъ maximum'а и только затѣмъ уже окончательно начинаетъ убывать до $-\infty$. Ни maximum'а, ни minimum'а нѣтъ у линій, характеризуемыхъ значеніями $p \gtrless 280$ atm.

ДІАГРАММА (εv).

§ 8. Проэкція адіабатъ на плоскость (εv).

Принимая $\eta = const$ въ уравненіи

$$\varepsilon . 0{,}0000782 = e^{\frac{\eta}{c}} (v - b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a}{v},$$

мы получимъ, очевидно, уравненіе системы кривыхъ, лежащихъ въ плоскостяхъ, параллельныхъ плоскости (εv) и удаленныхъ отъ нея каждая на разстояніе, равное взятому значенію *const.* Всѣ эти кривыя суть линіи равной энтропіи, иначе адіабаты, и уравненіе

$$\varepsilon.0{,}0000\,782 = e^{const}(v-b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a}{v} \tag{IV}$$

будетъ служить уравненіемъ проэкцій этихъ адіабатъ на плоскость (εv). Проэктированіе, понятно, не измѣнитъ ни вида, ни формы кривыхъ.

Чтобы познакомиться съ свойствами и формою этихъ послѣднихъ, примемъ для примѣра послѣдовательно η равнымъ:

$$-\infty,\ -2,\ -0{,}5,\ 0,\ 0{,}2,\ 0{,}5 \text{ и } 1;$$

тогда для знакомыхъ намъ значеній v находимъ соотвѣтственныя значенія энергіи: таблица № IV даетъ намъ эти значенія, но не въ килограмметрахъ, а въ частяхъ

$$\varepsilon.0{,}0000782 \text{ kgm}.$$

Сами кривыя представлены на чер. III.

§ 9. Проэкція изотермъ на плоскость (εv).

Если изъ уравненія

$$\eta = \frac{1}{Log\,e}\left[c\,Log\left(\varepsilon.0{,}0000782 + \frac{a}{v}\right) + R\,Log(v-b)\right]$$

и ур. (II) мы исключимъ η, то получимъ уже ранѣе нами выведенное уравненіе

$$\varepsilon.0{,}0000782 = JcT.0{,}0000782 - \frac{a}{v}, \tag{V}$$

которое и будетъ очевидно искомымъ уравненіемъ всѣхъ изотермическихъ линій въ діаграммѣ (εv). Легко видѣть, что всѣ кривыя эти тождественны между собою, и различіе въ значеніяхъ постояннаго T только перемѣщаетъ кривыя параллельно оси ε.

ТАБЛИЦА № IV.

v	ε.0,0000782 при $\eta=-\infty$	ε.0,0000782 при $\eta=-2$	ε.0,0000782 при $\eta=-0,5$	ε.0,0000782 при $\eta=0$	ε.0,0000782 при $\eta=0,2$	ε.0,0000782 при $\eta=0,5$	ε.0,0000782 при $\eta=1$	ε.0,0000782 при $\eta=\infty$
0,0023	—3,74	—3,71	—1,75	+4,67	11,22	31,79	убываетъ	Кривая удалена въ ∞
3b	—2,73	—2,71	—1,04	4,40	9,96	27,39		
5b	—1,64	—1,62	—0,29	4,08	8,53	22,51		
10b	—0,82	—0,81	+0,22	3,59	7,04	17,84		
20b	—0,41	—0,40	0,41	3,07	5,78	14,42		
30b	—0,27	—0,26	0,45	2,77	5,14	12,69		
40b	—0,20	—0,19	0,45	2,56	4,72	11,59		
50b	—0,16	—0,15	0,45	2,41	4,42	10,80		
65b	—0,13	—0,12	0,43	2,23	4,08	9,94		
80b	—0,10	—0,10	0,42	2,11	3,83	9,32		
100b	—0,08	—0,08	0,40	1,98	3,58	8,68		
150b	—0,05	—0,05	0,37	1,75	3,16	7,64		
200b	—0,05	—0,05	0,35	1,61	2,89	6,98	29,37	
300b	—0,04	—0,04	0,32	1,42	2,55	6,13	25,81	
500b	—0,04	—0,04	0,27	1,21	2,17	5,22	21,93	
600b	—0,04	—0,04	0,26	1,15	2,05	4,93	20,69	
1	—0,03	—0,03	0,23	0,99	1,77	4,25	17,86	
воз. до ∞	воз. до 0	воз. до 0	уб. до 0	уб. до 0	уб. до 0	уб. до 0	уб. до 0	уб. до 0

ТАБЛИЦА № V.

v	ε.0,0000782 при $T=0$	ε.0,0000782 при $T=200$	ε.0,0000782 при $T=273$	ε.0,0000782 при $T=373$	ε.0,0000782 при $T=450$	ε.0,0000782 при $T=550$	ε.0,0000782 при $T=663$	ε.0,0000782 при $T=900$	ε.0,0000782 при $T=\infty$
0,0023	—3,74	—1,43	—0,58	+0,58	1,47	2,63	3,94	4,90	Кривая удалена въ ∞
$3b$	—2,73	—0,41	+0,44	1,60	2,49	3,65	4,96	5,92	
$5b$	—1,64	+0,67	1,53	2,69	3,58	4,74	6,05	7,01	
$10b$	—0,82	1,49	2,34	3,50	4,39	5,55	6,86	7,82	
$20b$	—0,41	1,90	2,74	3,90	4,79	5,95	7,26	8,22	
$30b$	—0,27	2,04	2,89	4,05	4,94	6,10	7,41	8,37	
$40b$	—0,21	2,11	2,96	4,12	5,01	6,17	7,48	8,44	
$50b$	—0,16	2,15	3,00	4,16	5,05	6,21	7,52	8,48	
$65b$	—0,13	2,18	3,03	4,19	5,08	6,24	7,55	8,51	
$80b$	—0,10	2,21	3,06	4,22	5,11	6,27	7,58	8,54	
$100b$	—0,08	2,23	3,08	4,24	5,13	6,29	7,60	8,56	
$150b$	—0,05	2,26	3,11	4,27	5,16	6,32	7,63	8,59	
$166,8b$	—0,04	2,27	3,12	4,28	5,17	6,33	7,64	8,60	
$200b$	—0,04	2,29	3,14	4,30	5,19	6,35	7,66	8,62	
$300b$	—0,03	2,30	3,15	4,31	5,20	6,36	7,67	8,63	
$500b$	—0,02	2,31	3,16	4,32	5,21	6,37	7,68	8,64	
$600b$	—0,015	2,31	3,16	4,32	5,21	6,37	7,68	8,64	
1	—0,008	2,31	3,16	4,32	5,21	6,37	7,68	8,64	
до ∞	до 0	тоже 2,32	тоже 3,16	тоже 4,32	тоже 5,21	тоже 6,37	тоже 7,68	тоже 8,64	

Такимъ образомъ, чтобы получить для различныхъ значеній v соотвѣтственныя значенія $\varepsilon.0{,}0000782$ для разныхъ температуръ, достаточно вычислить непосредственно эти значенія только для одной какой нибудь температуры, напр. для $T=0$; тогда для температуръ въ

$$200^0,\ 273,\ 373,\ 450,\ 550,\ 663 \text{ и } 900$$

значенія $\varepsilon.0{,}0000782$ получатся черезъ простое прибавленіе соотвѣтственныхъ разницъ въ постоянномъ количествѣ

$$JcT.0{,}0000782,$$

заимствуемыхъ изъ прилагаемой таблички:

T	$JcT.0{,}0000782$	Разности.
0	0	
		2,3167
200	2,3167	
		0,8456
273	3,1623	
		1,1584
373	4,3207	
		0,8922
450	5,2125	
		1,1585
550	6,3710	
		1,3088
663	7,6798	
		0,9616
900	8,6414	

Такимъ способомъ составлена у насъ таблица № V.

§ 10. Проэкція изопіестическихъ линій на плоскость (εv).

Если наконецъ изъ уравненія

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=JRT.0{,}0000782$$

и уравненія изотермъ

$$\varepsilon.0{,}0000782=JcT.0{,}0000782-\frac{a}{v}$$

исключимъ T, мы получимъ уравненіе изопіестическихъ линій въ діаграммѣ (εv), т. е., точнѣе говоря, уравненіе системы кривыхъ на плоскости (εv), которыя будутъ служить проложеніями на эту плоскость линій равнаго давленія, начерченныхъ на термодинамической поверхности. Чтобы получить названное уравненіе, опредѣлимъ изъ перваго уравненія

$$JT.0{,}0000782 = \frac{1}{R}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$$

и изъ втораго

$$JT.0{,}0000782 = \frac{1}{c}\left(\varepsilon.0{,}0000782 + \frac{a}{v}\right);$$

откуда заключаемъ, что

$$\frac{1}{R}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{1}{c}\left(\varepsilon.0{,}0000782 + \frac{a}{v}\right),$$

и наконецъ имѣемъ искомое уравненіе

$$\varepsilon.0{,}0000782 = \frac{c}{R}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) - \frac{a}{v}. \tag{VI}$$

Давая здѣсь p послѣдовательно значенія:

0,00605 atm, 1, 9,252, 100, 280,

а v—наши прежнія значенія 0,0023, $3b$, $5b$ и проч., можемъ найти соотвѣтственныя значенія и для $\varepsilon.0{,}0000782$, помѣщенныя въ прилагаемой таблицѣ № VI.

Какъ изотермы (таблица № V), такъ и изопіестическія линіи (таблица № VI) у насъ представлены на черт. IV.

§ 11. Относительно теченія всѣхъ трехъ системъ кривыхъ при $v < 2b$, т.е. тѣхъ значеніяхъ, при которыхъ наши уравненія становятся неточными, надо повторить то, что̀ мы уже говорили относительно соотвѣтственнаго теченія этихъ кривыхъ въ діаграммѣ (ηv): и адіабаты, и изотермы, и изопіестическія линіи въ діаграммѣ (εv) будутъ почти прямыми, параллельными оси ε. Не трудно теперь тѣмъ же способомъ, какъ и въ § 6, убѣдиться въ томъ, что энергія при убываніи v за предѣломъ $v = 2b$ будетъ

	характ. отрицат. знач. η	характ. положит. знач. η
у адіабатъ	убывать;	возрастать;

а у изотермъ всѣхъ температуръ, равно какъ и у изопіестическихъ линій всѣхъ давленій—*убывать*.

ТАБЛИЦА № VI.

v	ε.0,0000782 при p=0,00605	ε.0,0000782 при p=1	ε.0,0000782 при p=9,252	ε.0,0000782 при p=100	ε.0,0000782 при p=280	ε.0,0000782 при $p=\infty$.
0,0023	2,65	2,65	2,68	3,04	3,75	кривая удалена въ ∞
$3b$	2,99	3,00	3,05	3,65	4,84	
$5b$	2,48	2,49	2,60	3,80	6,17	
$10b$	1,50	1,53	1,77	4,46	9,80	
$20b$	0,81	0,88	1,32	7,08	18,35	
$30b$	0,46	0,557	1,44	10,12	27,33	
$40b$	0,42	0,551	1,61	13,28		
$50b$	0,34	0,50	1,84	16,49		
$65b$	0,26	0,47	2,21	21,36	возрастаетъ	
$80b$	0,22	0,47	2,63			
$100b$	0,18	0,50	3,19			
$150b$	0,12	0,61	4,66	возрастаетъ		
$166{,}8b$	0,10		5,16			
$200b$	0,09	0,74	6,16			
$300b$	0,06	1,04	9,18			
$500b$	0,04	1,85	15,24			
$600b$	0,04	2,18	18,31			
1	0,04	3,15	28,97			
1,37	0,04	4,32	возрастаетъ			
5	0,099					
10	0,192	возраст.				
50	0,955					
100	1,899					
166,6	3,16					
∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞

Какъ показываетъ чер. III, всѣ адіабаты суть кривыя, имѣющія нѣкоторое сходство съ гиперболами; онѣ тоже имѣютъ какъ бы ассимптомы: одною изъ нихъ, общею для всѣхъ кривыхъ, служитъ ось v, другою, тоже, можно сказать, почти общею — прямая съ уравненіемъ:

v = наименьшему возможному объему жидкости.

Адіабаты, характеризуемыя значеніями η отъ $-\infty$ до -2, какъ это видно изъ таблицы № IV, на столько близки всѣ между собою, что вычерчивать адіабату для $\eta = -2$ не имѣетъ никакого интереса.

Что касается изотермъ и изопіестическихъ линій (чер. IV), то здѣсь относительно первыхъ кривыхъ надо замѣтить, что онѣ представляютъ собою тоже подобіе гиперболъ, имѣющихъ одною ассимптотою прямую съ уравненіемъ:

$$\varepsilon = JcT,$$

другою—систему прямыхъ, почти сливающихся въ одну, параллельную оси ε и имѣющую уравненіемъ:

v = наименьшему возможному объему жидкости.

Линіи равнаго давленія имѣютъ болѣе сложную форму; всѣ онѣ при $v = \infty$ даютъ и $\varepsilon = \infty$; изъ чертежа видно, кромѣ того, что при убываніи v отъ ∞ до нѣкотораго, сравнительно небольшого, значенія,—энергія тоже убываетъ и достигаетъ minimum'a; затѣмъ, начавъ возрастать, доходитъ до maximum'a и отсюда уже начинаетъ снова убывать до $\varepsilon = -\infty$. Maximum'a и minimum'a нѣтъ у линій, характеризуемыхъ значеніями $p \gtreqless 280$ atm.

ДІАГРАММА ($\eta\varepsilon$).

§ 12. Проэкція линій равнаго объема на плоскость ($\eta\varepsilon$).

Чтобы получить проэкцію нашей термодинамической поверхности на плоскость координатъ ($\eta\varepsilon$), намъ надо прежде всего вычислить координаты разныхъ точекъ линій равнаго объема, по Гиббсу «изометрическихъ». Уравненіе системы этихъ кривыхъ, проложенныхъ на плоскость ($\eta\varepsilon$), получится изъ уравненія

$$\varepsilon . 0{,}0000782 = e^{\frac{\eta}{c}}(v-b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a}{v}$$

при $v = const$ и будетъ

$$\varepsilon.0{,}0000782 = e^{\frac{\eta}{c}}.\,const - const. \qquad \text{(VII)}$$

Такъ, принимая послѣдовательно здѣсь v равнымъ:

0,0023. $3b$, $20b$, $65b$, $300b$, 1, и 10,

для различныхъ значеній η получаемъ соотвѣтственныя значенія $\varepsilon.0{,}0000782$, помѣщенныя въ таблицѣ № VII.

Какъ показываетъ чер. V, всѣ изометрическія линіи имѣютъ по одной ассимптотѣ, именно прямую линію съ уравненіемъ:

$$\varepsilon.0.0000782 = -\frac{a}{v}.$$

Другимъ концомъ каждая изъ кривыхъ уходитъ въ безконечность.

§ 13. Проэкція изотермъ на плоскость ($\eta\varepsilon$).

Чтобы получить теперь уравненіе изотермъ въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$), намъ слѣдовало бы исключить v изъ уравненій изотермъ въ діаграммахъ (ηv) и (εv), т. е. изъ ур. (II) и (V). Съ этою цѣлью надо было бы опредѣлить изъ послѣдняго уравненія v и подставить его выраженіе въ ур. (II). Мы получили бы сначала

$$v = \frac{a}{(JcT-\varepsilon)0{,}0000782}$$

и потомъ искомое уравненіе въ видѣ такомъ:

$$\eta = \frac{1}{Loge}\left\{cLog(JcT.0{,}0000782) + RLog\left(\frac{10334.1{,}237a}{JcT-\varepsilon} - b\right)\right\}. \qquad \text{(VIII)}$$

Такимъ образомъ оказывается, что въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) изотермы уже не тождественны между собою. такъ что переходъ отъ одной изъ нихъ къ другой не можетъ быть совершенъ простымъ перемѣщеніемъ первой параллельно оси η.

Но, вмѣсто пользованія полученнымъ нами, довольно сложнымъ ур. (VIII) при построеніи разсматриваемыхъ кривыхъ, гораздо удобнѣе воспользоваться прямо уже готовыми значеніями η и ε,

ТАБЛИЦА № VII.

η	ε.0,0000782 при v=0,0023	ε.0,0000782 при v=3b	ε.0,0000782 при v=20b	ε.0,0000782 при v=65b	ε.0,0000782 при v=300b	ε.0,0000782 при v=1	ε.0,0000782 при v=10	ε.0,0000782 при v=∞
—∞	—3,74	—2,73	—0,41	—0,13	—0,03	—0,01	0	0
возр.	—3,74	—2,73	—0,41	—0,13	—0,03	—0,01	0	0
—3	—3,74	—2,73	—0,41	—0,13	—0,03	—0,01	0	0
—2,5	—3,73	—2,72	—0,41	—0,13	—0,03	—0,01	0	0
—2	—3,71	—2,71	—0,40	—0,12	—0,02	—0,01	0	0
—1,5	—3,63	—2,64	—0,36	—0,10	—0,01	0	0	0
—1	—3,27	—2,33	—0,22	0	+0,05	+0,05	+0,02	возрастает до ∞
—0,75	—2,77	—1,91	—0,01	+0,14	0,14	0,11	0,05	
—0,5	—1,75	—1,04	+0,41	0,42	0,32	0,23	0,11	
—0,4	—1,11	—0,48	0,69	0,61	0,43	0,31	0,14	
—0,3	—0,20	+0,27	1,06	0,86	0,58	0,41	0,19	
—0,25	+0,35	0,74	1,28	1,01	0,68	0,48	0,23	
—0,2	0,98	1,27	1,54	1,19	0,79	0,55	0,26	
—0,15	1,72	1,60	1,85	1,40	0,91	0,64	0,30	
—0,1	2,56	2,61	2,20	1,64	1,06	0,74	0,35	
0	4,67	4,40	3,07	2,23	1,45	0,99	0,47	
0,1	7,48	6,78	4,23	3,02	1,90	1,33	0,63	
0,2	11,22	9,96	5,78	4,07	2,55	1,77	0,85	
возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	возр. до ∞	

данными для разныхъ объемовъ въ нашихъ таблицахъ. Такъ, напр., для $T=200$, при $v=0{,}0023$, въ таблицѣ № II находимъ $\eta=-0{,}45$ и въ таблицѣ № V, $\varepsilon.0{,}0000782=-1{,}43$. Отсюда заключаемъ, что въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) на изотермѣ для $T=200$ лежитъ точка съ координатами $\eta=-0{,}45$ и $\varepsilon.0{,}0000782=-1{,}43$. Такимъ образомъ, изъ таблицъ №№ II и V, для каждой изъ изотермъ, характеризуемыхъ температурами

$$200,\ 273,\ 373,\ 450,\ 550,\ 663,\ 900,$$

мы получимъ не менѣе семнадцати точекъ, чего вполнѣ достаточно. чтобы составить себѣ понятіе о теченіи этихъ кривыхъ.

На чер. VI представлены изотермы вмѣстѣ съ изопіестическими линіями; изъ этого чертежа мы видимъ, что и въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) всѣ изотермы имѣютъ по одной ассимптотѣ: ими служатъ прямыя. опредѣляемыя уравненіемъ

$$\varepsilon=JcT.$$

§ 14. Изопіестическія линіи въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$).

Что касается, наконецъ, до этихъ линій, то при ихъ изслѣдованіи намъ придется воспользоваться, единственно, сейчасъ описаннымъ способомъ построенія кривыхъ, такъ какъ общее уравненіе системы проэкцій изопіестическихъ линій на плоскость ($\eta\varepsilon$) не можетъ быть получено, кажется, вовсе черезъ исключеніе v изъ уравненій изопіестическихъ линій въ координатахъ (ηv) и (εv), т. е. изъ ур. (III) и (VI). На чер. VI представлены именно этимъ путемъ полученныя линіи равнаго давленія для значеній $p=0{,}00605$ atm и др., намъ уже знакомыхъ.

Мы видимъ, такимъ образомъ, что названныя кривыя въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) имѣютъ уже гораздо болѣе сложную форму, чѣмъ въ нашихъ прежнихъ діаграммахъ. Энтропія и энергія у всѣхъ изопіестическихъ линій (для давленій ниже 100 atm) сначала убываетъ отъ $\eta=\infty$ и $\varepsilon=\infty$ и достигаетъ нѣкотораго minimum'а; затѣмъ, какъ показываютъ таблицы №№ III и VI, онѣ снова начинаютъ возрастать и доходятъ до maximum'а (у линій, характеризуемыхъ давленіями 0,00605, 1, 9,252, этотъ maximum соотвѣтствуетъ объему, не много отличающемуся отъ $3b$—$6b$). Затѣмъ, какъ энергія, такъ и энтропія начинаютъ одновременно убывать. Мы увидимъ ниже, что это убываніе, по всѣмъ вѣроятіямъ, продолжается до $\eta = -\infty$ и $\varepsilon = -\infty$; теперь же надо замѣтить, что, вообще говоря, о дальнѣйшемъ (за предѣломъ $v=2b$) теченіи какъ изотермъ, такъ и линій равнаго давленія на плоскости $(\eta\varepsilon)$ мы не имѣемъ никакихъ почти достовѣрныхъ свѣдѣній. Что касается, наконецъ, изопіестическихъ линій, характеризуемыхъ значеніями $p=100$ и $p=280$, то здѣсь дѣло обстоитъ уже нѣсколько иначе: какъ видно изъ чертежа, у линіи $p=100$ загибъ вправо, весьма сильно развитый у предшествовавшихъ изопіестическихъ линій, сдѣлался едва замѣтнымъ; тѣмъ не менѣе, онъ во всякомъ случаѣ существуетъ, а это значитъ, что разбираемая кривая необходимо имѣетъ и maximum, и minimum. Но изопіестическая линія для $p=280$ загиба не имѣетъ *вовсе;* у нея энтропія, одновременно съ энергіей, постоянно убываетъ отъ $\eta=\infty$ и $\varepsilon=\infty$ до, надо думать, $\eta=-\infty$ и $\varepsilon=-\infty$. Явленіе это совершенно тождественно съ уже замѣченными при разборѣ діаграммъ (ηv) и (εv).

ОДНОРОДНЫЯ СОСТОЯНІЯ ВОДЫ (не въ смѣси).

§ 15. Вода, какъ однородный паръ.

При всякой температурѣ (ниже критической) и давленіи, равномъ упругости насыщеннаго пара этой температуры, вода, какъ извѣстно, можетъ находиться въ любомъ изъ двухъ, вполнѣ однородныхъ (каждое отдѣльно), состояній: жидкомъ, безъ всякой примѣси пара, и парообразномъ, безъ всякой примѣси жидкости.

Отсюда мы заключаемъ, что всякая изотерма, начерченная на термодинамической поверхности, должна пересѣкаться съ ей соотвѣтственною, тамъ же начерченною, изопіестическою линіею никакъ не менѣе, чѣмъ въ двухъ точкахъ, которыя и будутъ служить геометрическимъ представленіемъ, одна—состоянія существенно-жидкаго, другая—существенно-парообразнаго. Само собою понятно, что указанное пересѣченіе должно происходить и между проэкціями названныхъ кривыхъ на всѣ три плоскости координатъ; имѣя въ виду получить на чертежѣ эти точки, мы нарочно выбрали для построенія такія изопіестическія линіи, которыхъ характеристическое давленіе какъ разъ соотвѣтствуетъ характеристической температурѣ вычерченныхъ изотермъ. Такъ, изъ таблицъ Цейнера находимъ, что при $T=273$ упругость насыщеннаго пара есть 0,00605 atm; при $T=373$, $p=1$; при $T=450$, $p=9{,}252$. При $T=550$ упругость насыщеннаго пара, приблизительно, есть 100 atm [1]); наконецъ, мы видѣли, что критической температурѣ 663 соотвѣтствуетъ критическое же давленіе, приблизительно, 280 atm.

Изъ таблицъ №№ II, III, V, VI мы видимъ, что состоянія насыщеннаго пара воды при разныхъ температурахъ опредѣляются слѣдующими значеніями аргументовъ v, η и ε:

T	v	η	$\varepsilon.0{,}0000782$
273	166,6	0,965	3,16
373	1304,8b	0,542	4,32
450	166,8b	0,380	5,16
550	18b	0,195	5,90

Всѣ эти точки пара воды обозначены на нашихъ чертежахъ буквами a, a', a''...; только первая изъ нихъ, точка пара при $0°C$ и давленіи 0,00605, не могла быть представлена въ діаграммахъ (ηv) и (εv), ибо объемъ воды въ этомъ состояніи слишкомъ великъ для того, чтобы быть представленъ на какомъ бы то ни было чертежѣ (около 39 метровъ по нашему масштабу). Это неудобство не имѣетъ мѣста въ діаграммѣ $(\eta\varepsilon)$, и интересующая насъ точка обозначена на чер. VII буквою V.

Вода. какъ однородная жидкость.

§ 16. Такъ какъ изотермы и изопіестическія линіи жидкой воды, вообще говоря, въ діаграммахъ (ηv) и (εv) суть почти прямыя (на нашихъ чертежахъ даже сливающіяся всѣ въ одну линію), то ясно, что эти діаграммы не могутъ указать намъ точекъ, изображающихъ собою состоянія воды безъ всякой примѣси пара, при любой изъ разсматриваемыхъ нами температуръ и соотвѣтственномъ ей давленіи. Обратимся, поэтому, къ помощи діаграммы $(\eta\varepsilon)$; но и здѣсь

---

[1]) Эта цифра нѣсколько гадательна, ибо таблицы Цейнера даютъ значенія T и p лишь въ предѣлахъ отъ $T=273$ до $T=473$.

мы не можемъ прослѣдить теченіе изотермъ и изопіестическихъ линій при значеніяхъ η и ε, соотвѣтствующихъ значеніямъ объема, меньшимъ $2b$.

Впрочемъ, для опредѣленія η и ε интересующихъ насъ точекъ воды (по крайней мѣрѣ нѣкоторыхъ), въ этомъ нѣтъ и необходимости; въ самомъ дѣлѣ, для ихъ опредѣленія мы можемъ воспользоваться однимъ, весьма простымъ, соображеніемъ.

Полное количество теплоты, необходимое для обращенія въ сухой, насыщенный паръ температуры T и упругости p одного килограмма воды, при тѣхъ же условіяхъ, пусть будетъ λ; элементарное измѣненіе энтропіи, при измѣненіи количества теплоты на dQ, есть

$$d\eta = \frac{dQ}{T} .$$

Интегрируя это уравненіе, при постоянномъ T, между значеніями η и Q, соотвѣтствующими состояніямъ воды (2) и пара (1), находимъ

$$\eta_1 - \eta_2 = \frac{Q_1 - Q_2}{T}$$

или, очевидно,

$$\eta_1 - \eta_2 = \frac{\lambda}{T} .$$

Намъ извѣстны значенія η для $T = 273$ и $T = 373$; значенія λ можно заимствовать у Цейнера [1]), именно находимъ:
для $T = 273$

$$\lambda = 606{,}5 \text{ c},$$

а для $T = 373$

$$\lambda = 637 \text{ c}.$$

Такимъ образомъ получимъ для первой температуры

$$\eta_1 - \eta_2 = \frac{\lambda}{T} = \frac{606{,}5}{273}$$

---

[1]) *Zeuner*, Tabellen, № 16.

и для второй —

$$\eta_1-\eta_2=\frac{\lambda}{T}=\frac{637}{373},$$

или въ первомъ случаѣ $\eta_1 - \eta_2 = 2{,}2216$ и во второмъ $\eta_1 - \eta_2 = 1{,}708$; но для $T = 273$, $\eta_1 = 0{,}965$ и для $T = 373$, $\eta_1 = 0{,}542$. Отсюда получаемъ значенія энтропіи для состояній воды безъ примѣси пара при $T=273$, $\eta_2=0{,}965-2{,}222$ или

$$\eta_2=-1{,}257;$$

при $T=373$, $\eta_2=0{,}542-1{,}708$ или

$$\eta_2=-1{,}166.$$

Для $T=450$ мы, непосредственно, не находимъ у Цейнера соотвѣтственнаго значенія λ и потому съ помощью интерполяціи опредѣляемъ

$$\lambda=660{,}485\ c,$$

такъ что

$$\eta_1-\eta_2=\frac{\lambda}{T}=\frac{660{,}485}{450}$$

или $\eta_1-\eta_2=1{,}468$; но мы нашли $\eta_1=0{,}380$ и потому получаемъ $\eta_2=0{,}380-1{,}468$ или

$$\eta_2=-1{,}088.$$

§ 17. Обратимся теперь къ опредѣленію соотвѣтственныхъ значеній энергіи. Для этого возьмемъ основное уравненіе

$$d\varepsilon=JTd\eta-pdv$$

и проинтегрируемъ его въ предѣлахъ отъ состоянія насыщеннаго пара какой нибудь температуры до состоянія жидкости этой же температуры, оба—при давленіи, равномъ упругости насыщеннаго пара. Мы получимъ

$$\varepsilon_1-\varepsilon_2=J(Q_1-Q_2)-\int_2^1 pdv,$$

гдѣ p, понятно, не есть постоянное количество; но, на основаніи извѣстнаго закона Максвелля-Клаузіуса, при изотермическомъ переходѣ жидкости въ паръ или обратно,

$$\int_2^1 pdv = p(v-\sigma) = pu,$$

гдѣ v удѣльный объемъ пара, σ—воды, $u=v-\sigma$. Поэтому у насъ

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = J\lambda - pu.$$

1) Для $T=273$ мы нашли $v=166,6$ или въ кубическихъ метрахъ $v=206,081$, а такъ какъ, приблизительно, $\sigma=0,00104$, то $u=206,08$ [1]); далѣе, въ написанной формулѣ p должно быть выражено въ килограммахъ на кв. метръ, стало быть, у насъ

$$p=62,5479.$$

Итакъ

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 427.606,5 - 62,5479.\ 206,08 = 246085,639$$

или $(\varepsilon_1-\varepsilon_2)0,0000782=19,24$; у насъ было $\varepsilon_1.\ 0,0000782=3,16$, и потому $\varepsilon_2.0,0000782=-19,24+3,16$ или же

$$\varepsilon_2.0,0000782=-16,08.$$

2) Для $T=373$ мы нашли $v=1,37$, т. е. $v=1,6935$ cbm; $\sigma=0,00104$ (приблизительно), и потому здѣсь $u=1,69246$ [2]); такимъ образомъ

$$\varepsilon_1-\varepsilon_2=427.637-10334.1,69246=254509,157.$$

Итакъ $(\varepsilon_1-\varepsilon_2)0,0000782=19,903$; но мы нашли $\varepsilon_1.0,0000782=4,32$, и потому $\varepsilon_2.0,0000782=-19,90+4,32$ или

$$\varepsilon_2.0,0000782=-15,58.$$

3) Для $T=450$, $p=10334.9,252$; мы видѣли, что $v=166,8b$, т. е. $v=0,17523$ или $v=0,2168$ cbm. Отсюда находимъ, приблизительно, $u=0,2154$ [3]). Такимъ образомъ

$$\varepsilon_1-\varepsilon_2=427.660,485-10334.9,252.0,2154=261432,8$$

или

$$(\varepsilon_1-\varepsilon_2)0,0000782=20,444;$$

---

[1]) По Цейнеру $u=210,66$.

[2]) По Цейнеру $u=1,69496$.

[3]) По Цейнеру $u=0,2034$.

а такъ какъ, по предъидущему, $\varepsilon_1.0,0000782=5,16$, то, очевидно, $\varepsilon_2.0,0000782=5,16-20,44$ или же

$$\varepsilon_2.0,0000782=-15,28.$$

О жидкомъ состоянiи воды при $T=550$ и $p=100$ atm мы не имѣемъ никакихъ свѣдѣнiй.

Точки воды обозначены на чер. VI и VII буквами b, b', b''...

Три состоянiя воды при одномъ T и p.

§ 18. При температурѣ $0,0078^\circ$C и давленiи 4,6021 mm Hg, какъ извѣстно, вода можетъ существовать съ одинаковою легкостью въ каждомъ изъ трехъ различныхъ состоянiй: сухаго, насыщеннаго пара, воды безъ примѣси пара и, наконецъ, льда безъ всякой примѣси пара или воды. Такимъ образомъ оказывается, что изотерма для

$$T=273,0078$$

и изопiестическая линiя для

$$p=4,6021 \text{ mm } Hg$$

должны пересѣкаться между собою на термодинамической поверхности, а стало быть и въ нашихъ дiаграммахъ, въ трехъ различныхъ точкахъ. Этого пересѣченiя, очевидно, нельзя прослѣдить въ дiаграммахъ (ηv) и (εv), но можно было бы—въ дiаграммѣ $(\eta\varepsilon)$, если бы здѣсь было извѣстно теченiе изотермы и изопiестической линiи при $v<2b$. Лучше, впрочемъ, поступить наоборотъ: какимъ нибудь способомъ опредѣлить положенiе точекъ льда, воды и пара (при указанныхъ T и p) на плоскости $(\eta\varepsilon)$ и затѣмъ уже, съ помощью первыхъ двухъ, составить себѣ нѣкоторое понятiе о теченiи изотермы и изопiестической линiи при весьма малыхъ объемахъ.

Чтобы сдѣлать это, мы должны замѣтить, что изотермы для $0^\circ C$ и $0,0078^\circ C$ почти безконечно близки другъ къ другу точно такъ же, какъ и изопiестическiя линiи для $p=0,00605$ atm и для $p=4,6021$ mm. Это обстоятельство даетъ намъ право разсматривать точки пересѣченiя изотермы $0^\circ C$ и изопiестической линiи 0,00605, какъ точки, служащiя геометрическимъ представленiемъ точекъ пара и воды при $T=273,0078$ и $p=4,6021$ mm.

Далѣе, такъ какъ изъ таблицъ №№ III и VI видно, что, даже при v немного меньшихъ $3b$, изопіестическія линіи 0,00605 и 1 почти сливаются въ одну кривую, то мы можемъ допустить, что эта близость сохранится и тогда, когда v будетъ представлять собою объемы льда при $0°C$ и 1 atm, и при $0°C$ и 4,6021 mm. Такимъ образомъ мы допустимъ, что эти точки льда почти совпадаютъ между собою.

Далѣе, количество теплоты, необходимое для превращенія 1 kg льда при $0°C$ и 1 atm въ воду, при тѣхъ же условіяхъ, есть по Реньйо [1])

$$\lambda=79,035 \text{ c};$$

безъ особенной погрѣшности мы можемъ предположить, что это же количество теплоты необходимо и для того, чтобы ледъ при $0,0078°C$ и давленіи 4,6021 mm Hg превратить въ воду, при тѣхъ же условіяхъ: если же это такъ, то, очевидно,

$$\eta_в-\eta_л=\frac{\lambda}{273}=\frac{79,035}{273}$$

или $\eta_в-\eta_л=0,2895$; но мы нашли, что $\eta_в=-1,257$, и потому $\eta_л=\eta_в-0,2895=-1,257-0,2895$ или

$$\eta_л=-1,55.$$

§ 19. Для опредѣленія энергіи воспользуемся опять уравненіемъ

$$\varepsilon_в-\varepsilon_л=J\lambda-pu,$$

гдѣ u есть разность объемовъ воды и льда, и по Цейнеру $u=-0,000087$ cbm [2]). Что касается p, то для насъ безразлично, взять ли $p=10334$ kg, или $p=62,5479$ kg, ибо весь второй членъ правой части исчезаетъ въ сравненіи съ первымъ. Въ самомъ дѣлѣ, $J\lambda=33748,0$, а pu въ первомъ случаѣ есть 0,89906, во второмъ 0,00544; вслѣдствіе этого, $\varepsilon_в-\varepsilon_л=33748,9$ въ первомъ случаѣ, $\varepsilon_в-\varepsilon_л=33748,0$ во второмъ, и потомъ $(\varepsilon_в-\varepsilon_л)0,0000782=2,6392$ въ первомъ, $(\varepsilon_в-\varepsilon_л)0,0000782=2,6391$ во второмъ. Такъ какъ мы ограничиваемъ вычисленія только вторымъ десятичнымъ знакомъ, то у насъ въ обоихъ случаяхъ $(\varepsilon_в-\varepsilon_л)0,0000782=2,64$,

---

[1]) *Zeuner*, S. 565.

[2]) ibid.

и потому, припоминая, что $\varepsilon_{\iota}.0,0000782 = -16,08$ (§ 17), находимъ $\varepsilon_{\lambda}.0,0000782 = -16,08-2,64$ или, наконецъ,

$$\varepsilon_{\lambda}.0,0000782 = -18,72.$$

Итакъ разсматриваемое состояніе льда въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) опредѣляется значеніями:

$$\eta_{\lambda} = -1,55,\quad \varepsilon_{\lambda}.0,0000782 = -18,72.$$

Изъ всего сказаннаго мы видимъ, что три, равно-возможныя для воды, состоянія при упомянутыхъ температурѣ и давленіи представляются въ нашихъ діаграммахъ тремя точками, образующими треугольникъ VLS (чер. VII).

Очевидно, названныя три состоянія воды образуютъ такой же треугольникъ и на самой термодинамической поверхности.

СОСТОЯНІЯ СМѢСЕЙ.

Неоднородныя смѣси.

§ 20. При тѣхъ же условіяхъ, какъ извѣстно, вода можетъ еще быть и въ состояніяхъ смѣсей: воды и льда, воды и пара, и жидкости, льда и пара—одновременно.

Какое же геометрическое представленіе имѣютъ названныя состоянія? Они изображаются точками термодинамической поверхности, лежащими въ плоскости разсматриваемаго треугольника, которому проф. Планкъ далъ названіе *«основнаго»* треугольника [1]). Чтобы обнаружить это, надо прежде всего замѣтить, что всѣ точки, лежащія въ плоскости названнаго треугольника, служатъ геометрическимъ представленіемъ состояній воды при той же температурѣ и давленіи, какъ и точки V, L, S.

Въ самомъ дѣлѣ, изъ основнаго уравненія термодинамики

$$d\varepsilon = JTd\eta - pdv$$

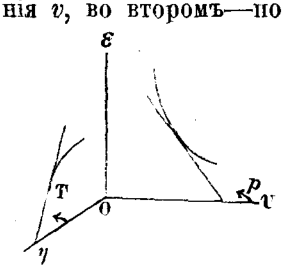
слѣдуетъ, что

$$p = -\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_{\eta},\quad T = \frac{1}{J}\left(\frac{d\varepsilon}{d\eta}\right)_{v}:$$

---

[1]) *M. Planck*, Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren. (Wied. Ann. Bd. XV, 1882).

это значитъ, что давленіе и температура состоянія, представляемаго какою нибудь точкою термодинамической поверхности, пропорціональны тангенсамъ угловъ наклоненія поверхности въ этой точкѣ къ плоскости горизонта (ηv),—угловъ, измѣряемыхъ въ плоскостяхъ, перпендикулярныхъ соотвѣтственно осямъ η и v (т. е. въ плоскостяхъ: (εv)—давленіе и $(\eta\varepsilon)$—температура). Въ діаграммахъ (εv) и $(\eta\varepsilon)$ углы эти, очевидно, суть ничто иное, какъ углы съ осями η и v касательной линіи къ линіямъ равной энтропіи и равнаго объема въ соотвѣтственныхъ точкахъ; они измѣряются вверхъ: въ первомъ случаѣ—по направленію убыванія v, во второмъ—по направленію возрастанія η (фиг. 1).



Фиг. 1.

Такимъ образомъ касательная плоскость въ нѣкоторой точкѣ термодинамической поверхности вполнѣ опредѣляетъ собою значенія T и p въ этой точкѣ. Отсюда ясно, что во всѣхъ точкахъ названной поверхности, представляющихъ собою состоянія воды при равныхъ температурѣ и давленіи, касательныя плоскости къ поверхности должны быть между собою параллельными или же совпадающими. Это положеніе имѣетъ силу, понятно, и относительно трехъ вершинъ выше-упомянутаго треугольника; всѣ онѣ лежатъ въ касательныхъ плоскостяхъ, между собою параллельныхъ и своимъ положеніемъ опредѣляющихъ названныя T и p.

§ 21. Положимъ теперь, что мы имѣемъ нѣкоторую смѣсь (съ массою въ 1 kg) изъ неравныхъ количествъ пара, воды и льда при температурѣ $0{,}0078^0C$ и давленіи 4,6021 mm. Пусть въ этой смѣси находится μ kg пара, ν kg воды, а остальные $1-\mu-\nu$ kg льда. Объемъ, энтропія и энергія всей этой смѣси пусть будутъ соотвѣтственно v, η и ε; удѣльные же объемъ, энтропія и энергія пара, воды и льда—v_1, η_1, ε_1; v_2, η_2, ε_2 и v_3, η_3, ε_3. Объемъ, энтропія и энергія μ kg пара въ смѣси, очевидно, выразятся черезъ

$$\mu v_1,\ \mu\eta_1,\ \mu\varepsilon_1;$$

точно также для ν kg воды эти аргументы будутъ

$$\nu v_2,\ \nu\eta_2,\ \nu\varepsilon_2,$$

и для льда

$$(1-\mu-\nu)v_3,\ (1-\mu-\nu)\eta_3,\ (1-\mu-\nu)\varepsilon_3.$$

Такъ какъ полный объемъ смѣси равенъ, очевидно, суммѣ объемовъ составныхъ частей, въ нее входящихъ, то

$$v=\mu v_1+\nu v_2+(1-\mu-\nu)v_3. \tag{a}$$

Далѣе, обозначимъ черезъ Q_1 количество теплоты, необходимое для превращенія 1 kg льда въ насыщенный паръ при указанныхъ постоянныхъ температурѣ и давленіи; черезъ Q_2—подобное же количество теплоты, необходимое для превращенія того же количества льда въ воду, при тѣхъ же условіяхъ, и черезъ Q—полное количество теплоты, нужное для обращенія 1 kg льда въ разсматриваемую нами смѣсь изъ μ kg пара, ν kg воды и $1-\mu-\nu$ kg льда. Для полученія изъ льда μ kg пара нужно количество теплоты μQ_1; точно также для полученія изъ льда ν kg воды нужно количество теплоты νQ_2; стало быть, полное количество теплоты, необходимое для обращенія льда въ смѣсь изъ трехъ веществъ, есть

$$Q=\mu Q_1+\nu Q_2;$$

но, какъ извѣстно,

$$Q=T(\eta-\eta_3),\ Q_1=T(\eta_1-\eta_3),\ Q_2=T(\eta_2-\eta_3),$$

и потому

$$T(\eta-\eta_3)=\mu T(\eta_1-\eta_3)+\nu T(\eta_2-\eta_3)$$

или

$$\eta=\mu\eta_1+\nu\eta_2+(1-\mu-\nu)\eta_3. \tag{b}$$

Точно также находимъ

$$\varepsilon=\mu\varepsilon_1+\nu\varepsilon_2+(1-\mu-\nu)\varepsilon_3. \tag{c}$$

Легко видѣть, что именно такія выраженія координатъ получаются для центра тяжести трехъ матеріальныхъ точекъ, имѣющихъ массы μ, ν, $1-\mu-\nu$ и координаты v_1, η_1, ε_1; v_2, η_2, ε_2; v_3, η_3, ε_3; центръ тяжести, при этомъ, лежитъ въ плоскости самого треугольника.

Изъ сказаннаго заключаемъ, что всѣ точки термодинамической поверхности, представляющія собою всевозможныя смѣси изъ пара, воды и льда при $T=273{,}0078$ и $p=4{,}6021$ mm, лежатъ не только въ плоскости «основнаго» треугольника, но и внутри его. Всякая изъ такихъ точекъ представляетъ собою центръ тяжести массъ, равныхъ массамъ пара, воды и льда, входящимъ въ смѣсь, помѣщенныхъ въ соотвѣтственныя вершины треугольника; стало быть (по § 20), его плоскость своимъ наклоненіемъ къ осямъ и опредѣляетъ $T=273{,}0078$ и $p=4{,}6021$ mm.

§ 22. Всякая точка поверхности, лежащая на одной изъ сторонъ треугольника, имѣетъ тоже вполнѣ опредѣленный, физическій смыслъ. Именно, если мы допустимъ, что двѣ какія нибудь вершины треугольника, напр. V и L (чер. VII), представляютъ собою матеріальныя точки съ массами μ и $1-\mu$, то центръ тяжести этихъ точекъ будетъ лежать на линіи, ихъ соединяющей, въ точкѣ съ координатами

$$v=\mu v_1+(1-\mu)v_2,\quad \eta=\mu\eta_1+(1-\mu)\eta_2,\quad \varepsilon=\mu\varepsilon_1+(1-\mu)\varepsilon_2;$$

но этими же координатами опредѣляется и точка, служащая геометрическимъ представленіемъ смѣси изъ μ kg пара и $1-\mu$ kg воды; стало быть, всякая точка термодинамической поверхности, лежащая на одной какой либо сторонѣ «основнаго» треугольника, представляетъ собою смѣсь изъ воды и пара, или воды и льда, или же пара и льда въ состояніи термодинамическаго равновѣсія при $T=273{,}0078$ и $p=4{,}6021$ mm.

Итакъ «основной» треугольникъ всѣми точками своей площади принадлежитъ термодинамической поверхности.

§ 23. Подобно тому, какъ въ только что разобранномъ случаѣ, и при всякой другой температурѣ и давленіи, равномъ упругости насыщеннаго пара этой температуры, вода можетъ находиться не только въ вполнѣ опредѣленныхъ состояніяхъ пара или воды, но также и въ состояніи неоднородной смѣси изъ разныхъ порцій этихъ веществъ. Положеніе точки термодинамической поверхности, опредѣляющей собою нѣкоторую подобную смѣсь, и здѣсь, очевидно, будетъ на прямой линіи, соединяющей точки пара и воды при разсматриваемыхъ температурѣ и давленіи, причемъ всѣ точки такой прямой будутъ характеризоваться одними и тѣми же температурою и давленіемъ. Это значитъ, что касательная плоскость, положеніе которой вполнѣ опредѣляется данными T и p, касается той части термодинамической поверхности, которая собою представляетъ смѣси воды въ двухъ неоднородныхъ состояніяхъ, не только въ двухъ точкахъ — пара и воды при взятыхъ T и p, но и по всей линіи, ихъ соединяющей.

Совершенно то же должно сказать и относительно вполнѣ возможныхъ (по крайней мѣрѣ теоретически), неоднородныхъ смѣсей льда и пара, и воды и льда (послѣднія смѣси вполнѣ осуществимы и на практикѣ).

Представимъ себѣ теперь, что температура и давленіе смѣси измѣняются и притомъ такъ, что давленіе постоянно равно упругости насыщеннаго пара взятой температуры. Вслѣдствіе этого измѣненія, точки поверхности, представляющія собою однородныя состоянія воды и пара, и линія ихъ соединяющая, а стало быть и плоскость, касательная къ термодинамической поверхности по этой линіи, будутъ перемѣщаться, сохраняя всѣ свои взаимныя соотношенія. Движеніе этой плоскости мы можемъ считать, очевидно, простымъ скольженіемъ по поверхности и притомъ скольженіемъ такого рода, что во всякій его моментъ касательная плоскость и поверхность соприкасаются между собою по цѣлой прямой линіи. Отсюда мы видимъ, что та часть термодинамической поверхности, которая представляетъ собою неоднородныя смѣси воды и пара при разныхъ T и p, обладаетъ тѣмъ свойствомъ, что можетъ быть развернута на плоскости.

Сказанное сейчасъ, понятно, можно повторить и относительно тѣхъ частей термодинамической поверхности, которыя представляютъ собою смѣси (неоднородныя) льда и воды, и льда и пара: и здѣсь эти части суть нѣкоторыя развертывающіяся поверхности.

Однородныя смѣси.

§ 24. Мы говорили о состояніяхъ воды, какъ неоднородной смѣси изъ двухъ веществъ; можно интересоваться также и однородными смѣсями пара и воды и проч., и мы знаемъ, что такія смѣси не только существуютъ, но къ нимъ единственно и приложимо уравненіе ф.-д.-Ваальса. При выводѣ его авторъ именно и положилъ въ основу требованіе, что, при переходѣ изъ вполнѣ опредѣленнаго состоянія пара въ воду или обратно, однородность тѣла не нарушается. При этомъ условіи названный переходъ совершается, какъ извѣстно, *не* при постоянномъ давленіи, а при постоянной температурѣ. Иначе говоря, если разсматривать *неоднородныя* смѣси, напр., воды и пара, то изотермы и изопіестическія линіи (конечно соотвѣтственныя) въ предѣлахъ между точками, опредѣляющими собою состоянія воды безъ пара и пара безъ воды, при разсматриваемыхъ температурѣ и давленіи, сливаются въ одну кривую (эта кривая будетъ прямою въ діаграммѣ (pv)); если же разсматривать лишь *однородныя* состоянія воды,—названнаго сліянія произойти уже не можетъ; будетъ лишь пересѣченіе каждой изъ изотермъ съ соотвѣтственною изопіестическою линіею, вообще говоря, въ столькихъ точкахъ, сколько разныхъ состояній можетъ имѣть вода при данныхъ температурѣ и давленіи. Двѣ изъ такихъ точекъ пересѣченія мы уже разсмотрѣли; но чер. VI и VII показываютъ, что изотерма 273 и изоп. линія 0,00605 atm, изотерма 373 и изоп. линія 1 atm, изотерма 450 и изоп. линія 9,252atm, изотерма 550 и изоп. линія 100 atm—пересѣкаются попарно еще въ одной точкѣ, лежащей между крайними, представляющими собою состоянія пара и воды. Эти третьи точки служатъ геометрическимъ представленіемъ третьяго, возможнаго для воды при всякой температурѣ и соотвѣтственномъ давленіи (ниже критическихъ), состоянія—именно, состоянія однородной смѣси воды и ея пара.

Опредѣленіе этихъ состояній уже сдѣлано ф.-д.-Ваальсомъ, при чемъ установленъ тотъ фактъ, что эти состоянія суть существенно-неустойчивыя. Дѣйствительно, въ діаграммѣ (pv), въ разсматриваемыхъ точкахъ, изотермы имѣютъ такое теченіе, что

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T > 0,$$

а это значитъ, что при всякомъ безконечно-маломъ измѣненіи первоначальныхъ условій тѣло стремится, какъ можно дальше, уйти изъ этого состоянія.

§ 25. Посмотримъ теперь, нѣтъ ли и въ нашихъ діаграммахъ указанія на то, что названныя состоянія должны быть неустойчивыми. Начнемъ съ діаграммы (ηv).

Для того, чтобы судить, чѣмъ характеризуются неустойчивыя состоянія на изотермахъ (ηv), изслѣдуемъ формулу ф.-д.-Ваальса

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T > 0,$$

при чемъ изъ ур. (1) (§ 1) легко опредѣлить

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = \frac{2a}{v^3} - \frac{JRT.\,0{,}0000782}{(v-b)^2}.$$

Если равновѣсіе неустойчивое, то, какъ сказано,

$$\frac{2a}{v^3} - \frac{JRT.\,0{,}0000782}{(v-b)^2} > 0;$$

нетрудно видѣть, что оно будетъ устойчивымъ, если

$$\frac{2a}{v^3} - \frac{JRT.\,0{,}0000782}{(v-b)^2} < 0,$$

и, наконецъ, среднимъ между обоими этими состояніями, такъ называемымъ «безразличнымъ», если

$$\frac{2a}{v^3} - \frac{JRT.\,0{,}0000782}{(v-b)^2} = 0.$$

Такимъ образомъ, для характеристики неустойчивости, имѣемъ неравенство

$$\frac{2a}{v^3} > \frac{JRT.0{,}0000782}{(v-b)^2}$$

или

$$Tv^3 < \frac{2a}{JR.\,0{,}0000782}\,(v-b)^2,$$

откуда находимъ, что

$$T < \frac{2a}{JR.\,0{,}0000782} \cdot \frac{1}{v}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2$$

или

$$T < 4{,}6674\,\frac{1}{v}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2,$$

гдѣ

$$4{,}6674 = \frac{2a}{JR.0{,}0000782}.$$

Это неравенство даетъ намъ возможность, весьма удобнымъ способомъ, опредѣлять, какіе, именно, объемы будутъ неустойчивыми при какой либо данной температурѣ. Способъ, очевидно, состоитъ въ томъ, чтобы по данному T опредѣлять тѣ значенія v, которыя удовлетворяютъ написанному неравенству; но рѣшать это неравенство относительно v—неравенство 3-ей степени—было бы весьма затруднительно, и потому лучше поступить обратно: именно, для всякаго объема легко опредѣлить ту наивысшую температуру, при которой взятый объемъ еще представляетъ собою неустойчивое состояніе. Этотъ *maximum* температуры для всякаго даннаго объема опредѣлится, очевидно, изъ уравненія

$$T = 4{,}6674\,\frac{1}{v}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2.$$

Такимъ образомъ находимъ, что для того, чтобы объемъ $v=2b$ принадлежалъ неустойчивому состоянію воды, надо, вообще говоря, чтобы было $T < \frac{4{,}6674}{8b}$ или $T < 555{,}64$.

Точно также для другихъ объемовъ находимъ

$$\begin{array}{ll}
v=3b, & T< 658{,}54 \\
v=5{,}3b, & T< 551{,}11 \\
v=7{,}3b, & T< 453{,}52 \\
v=9{,}6b, & T< 372{,}11 \\
v=14b, & T< 273{,}77 \\
v=100b, & T< 43{,}567 \\
v= 1, & T< 4{,}6576
\end{array}$$

и отсюда заключаемъ, что наивысшія температуры, при которыхъ названные объемы, такъ сказать, въ послѣдній разъ принадлежатъ неустойчивымъ состояніямъ суть:

v	T
$3b$	658,54
$5{,}3b$	551,11
$7{,}3b$	453,52
$9{,}6b$	372,11
$14b$	273,77
$100b$	43,567
1	4,6576

Мы видимъ теперь, что въ выше-выведенномъ уравненіи при *возрастаніи* v, начиная съ $v=3b$, температура (наивысшая) все время убываетъ, стремясь обратиться въ 0, когда v обращается въ ∞; то же происходитъ и при *убываніи* v за предѣломъ $v=3b$: названный maximum температуры стремится обратиться въ концѣ концовъ въ 0 при достаточно маломъ значеніи v [1]).

Отсюда ясно, что при всякой температурѣ ниже, чѣмъ 658,54, существуютъ, обязательно, два предѣльныхъ объема, принадлежащихъ состояніямъ, представляющимъ собою послѣднія, возможныя для воды, неустойчивыя состоянія при разсматриваемой температурѣ. (Точно говоря, эти состоянія не неустойчивыя, а безразличныя, служащія переходною ступенью отъ устойчивыхъ къ неустойчивымъ). Легко видѣть также, почему названныхъ объемовъ у насъ получилось два: одинъ изъ нихъ есть предѣльный передъ устойчивыми состояніями *пара*, другой—передъ устойчивыми состояніями *воды*, какъ жидкаго тѣла. Такимъ образомъ эти объемы, если обозначимъ первый черезъ v, второй—черезъ v_1, суть:

T	v	v_1
4,6576	1	b (прибл.)
273,77	$14\,b$	возраст.
372,11	$9{,}6\,b$	
452,52	$7{,}3\,b$	
551,11	$5{,}3\,b$	$2\,b$

наконецъ, при $T=658{,}54$ находимъ только *одинъ* объемъ, именно $v=3b$. Это можетъ случиться только потому, что объемы устойчиваго состоянія пара и воды сливаются въ одинъ, а послѣднее обстоятельство, какъ извѣстно, имѣетъ мѣсто при критической температурѣ; стало быть, $T=658{,}54$ и есть критическая температура воды. Мы приняли выше критическую температуру равною

[1]) Это значеніе, можно сказать почти безошибочно, есть наименьшій возможный объемъ жидкой воды. Правда, уравненіе наше указываетъ, что $T=0$ при $v=b$, но это заключеніе невѣрно, ибо при $v<2b$ не вѣрно и само уравненіе ф.-д.-Ваальса. Объемъ воды при $T=0$ никогда не будетъ равенъ b.

663; несогласіе между этими двумя числами обусловливается неточнымъ опредѣленіемъ значенія σ, входящей въ выраженіе коэффиціента R.

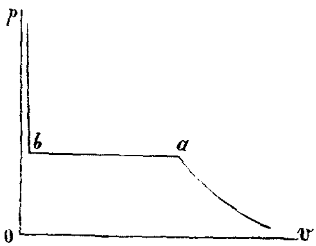
Изложенное сейчасъ рѣшеніе вопроса о неустойчивости даетъ намъ совершенно ясное представленіе объ одномъ состояніи воды, до сихъ поръ у насъ остававшемся вполнѣ неопредѣленнымъ: именно, о состояніи пара воды при температурѣ 0°C и давленіи 1 atm,—состояніи, объемъ котораго принятъ ф.-д.-Ваальсомъ за единицу объема (σ), и которое, насколько извѣстно, еще никогда не было осуществлено на практикѣ. Изъ нашей таблицы видно, что $v=1$ будетъ принадлежать неустойчивымъ состояніямъ только при $T < 4{,}66$; стало быть, паръ при 0°C и 1 atm есть вполнѣ устойчивое состояніе; его-то объемъ мы и опредѣлили, какъ равный 1,237 cbm.

Итакъ оказывается, что при 0°C и 1 atm давленія вода тоже можетъ существовать въ любомъ изъ трехъ своихъ состояній—твердомъ, жидкомъ и газообразномъ; надо только помнить, что этотъ паръ ни въ какомъ случаѣ не можетъ быть сухимъ и насыщеннымъ: это не есть и однородная смѣсь воды и пара.

Въ діаграммахъ (ηv) и (εv) это состояніе представляется точкою пересѣченія изотермы для $T=273$ и изопіестической линіи для 1 atm, при $v=1$, и обозначено на чер. II и IV буквою α.

§ 26. Кстати, скажемъ нѣсколько словъ и относительно неустойчивыхъ состояній, имѣющихъ мѣсто при переходѣ воды въ паръ черезъ состоянія неоднородныхъ смѣсей.

Эти состоянія представляются въ діаграммѣ (pv), какъ извѣстно, прямолинейною частью изотермы, ab (фиг. 2).



Фиг. 2.

Такъ какъ на всемъ протяженіи прямой ab

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0,$$

то ясно, что всѣ состоянія неоднородной смѣси, представляемыя точками прямой ab, суть состоянія равновѣсія безразличнаго. Отсюда дѣлается понятнымъ, почему вода, напр., при 100°C и атмосферномъ давленіи, повидимому, стремится сама по себѣ непремѣнно перейти въ насыщенный паръ при этихъ же условіяхъ, сохраняя притомъ, во все время перехода, постоянными температуру и давленіе. Въ самомъ дѣлѣ, состояніемъ безразличнаго равновѣсія называется такое, при которомъ тѣло способно, при всякомъ безконечно-маломъ измѣненіи начальныхъ условій, лишь безконечно-мало удалиться изъ своего начальнаго состоянія. Если разсматриваемое равновѣсіе безразлично, то всякое безконечно-малое нарушеніе температуры и давленія, необходимо имѣющее мѣсто всегда (при малѣйшемъ сотрясеніи, вѣтрѣ и проч.), обращаетъ безконечно-малую часть воды, въ состояніи b, въ паръ. Въ этомъ новомъ состояніи вода осталась бы вѣчно, если бы не произошло снова какого нибудь ничтожнаго измѣненія температуры и давленія; это обстоятельство опять образуетъ безконечно-малое количество пара,—и такъ дѣло будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока вся вода не обратится въ сухой, насыщенный паръ температуры 100°C и атмосфернаго давленія.

§ 27. Обратимъ теперь вниманіе на изопіестическія линіи въ діаграммѣ (ηv). Какъ показалъ проф. Гиббсъ [1]), характеристикой состояній тѣла можетъ служить значеніе отношенія очень малыхъ (но конечныхъ) измѣненій T и η при постоянномъ давленіи, т.-е. значеніе $\left(\frac{\Delta T}{\Delta \eta}\right)_p$; именно, если

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \eta}\right)_p > 0,$$

равновѣсіе будетъ устойчивымъ; если

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \eta}\right)_p < 0,$$

—неустойчивымъ, и наконецъ—безразличнымъ, если

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \eta}\right)_p = 0.$$

[1]) Transact. of the Connect. Acad. V. II, p. 339.

Въ самомъ дѣлѣ, положимъ, что тѣло находится въ такомъ состояніи, что, не смотря на возрастаніе η, т.-е. сообщеніе тѣлу теплоты при постоянномъ давленіи, температура его понижается. Это значитъ, что тѣло окружено нѣкоторою холодною средою, которая отнимаетъ у него бо́льшее количество теплоты, чѣмъ то, какое оно получаетъ при возрастаніи энтропіи. Очевидно, притомъ, что это охлажденіе можетъ само по себѣ прекратиться лишь тогда, когда разность между приращеніемъ энтропіи тѣла отъ вліянія одной среды и убылью ея отъ вліянія другой—обратится въ 0. Такимъ образомъ состояніе, при которомъ

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \eta}\right)_p < 0,$$

является дѣйствительно неустойчивымъ. Въ моментъ его прекращенія, вслѣдствіе равновѣсія между полученнымъ и отданнымъ тѣломъ количествомъ теплоты, $\Delta T = 0$, и тѣло входитъ въ состояніе равновѣсія безразличнаго. При дальнѣйшемъ сообщеніи теплоты равновѣсіе становится устойчивымъ и

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \eta}\right)_p < 0,$$

т.-е. энтропія возрастаетъ и убываетъ одновременно съ температурою.

Далѣе, измѣненіе объема при постоянномъ давленіи, какъ извѣстно, имѣетъ одинакій знакъ съ измѣненіемъ температуры. Это значитъ, что характеризовать неустойчивость равновѣсія можно также и неравенствомъ

$$\left(\frac{\Delta v}{\Delta \eta}\right)_p < 0;$$

но $\left(\frac{\Delta v}{\Delta \eta}\right)_p$ обозначаетъ собою, очевидно, ничто иное, какъ тангенсъ угла, съ осью v, сѣкущей къ изопіестической линіи на плоскости (ηv),—сѣкущей, проведенной черезъ двѣ очень близкія точки. Состоянія воды на изопіестической линіи будутъ неустойчивы, поэтому, тогда, когда названный тангенсъ дѣлается отрицательнымъ; устойчивы,—когда онъ положителенъ; стало быть, безразличны,—если онъ равенъ нулю.

Итакъ всѣ неустойчивыя состоянія воды, при какомъ нибудь данномъ давленіи, представляются точками на соотвѣтственной изопіестической линіи, лежащими между тѣми, въ которыхъ сѣкущая къ названной кривой параллельна оси v. Эти послѣднія суть, очевидно, тѣ, въ которыхъ изопіестическія линіи имѣютъ свои maximum'ы и minimum'ы. Мало того, такъ какъ при безразличности равновѣсія

$$\left(\frac{\Delta v}{\Delta \eta}\right)_p = 0,$$

а не

$$\left(\frac{dv}{d\eta}\right)_p = 0,$$

иначе говоря, такъ какъ въ нуль долженъ обращаться тангенсъ сѣкущей къ изопіестической линіи, а не касательной (ибо $\frac{\Delta v}{\Delta \eta}$ можетъ обращаться въ 0, но это еще не значитъ, что и предѣлъ, при $\Delta v = 0$, $\Delta \eta = 0$, т.-е. $\left(\frac{dv}{d\eta}\right)$ обращается въ 0), то отсюда понятно, что интересующихъ насъ точекъ, какъ при maximum'ѣ, такъ и при minimum'ѣ не можетъ быть менѣе, чѣмъ по двѣ у каждой кривой; мы видимъ, такимъ образомъ, что безразличныя состоянія опредѣляются на линіяхъ равнаго давленія, точно говоря, не двумя точками maximum'а и minimum'а, а цѣлыми при нихъ очень малыми прямыми, параллельными оси абсциссъ.

§ 28. Относительно изотермъ въ діаграммѣ (εv) слѣдуетъ только повторить то, что въ § 25 было сказано относительно этихъ линій въ діаграммѣ (ηv), т.-е. опять пользоваться формулой

$$T \gtreqless 4{,}6674 \, \frac{1}{v}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2.$$

Для рѣшенія того же вопроса у изопіестическихъ линій на плоскости (εv) воспользуемся такимъ соображеніемъ: если состояніе неустойчиво, то, какъ мы видѣли сейчасъ,

$$\left(\frac{\Delta\eta}{\Delta v}\right)_p < 0$$

т.-е. при $\Delta v > 0$, $\Delta\eta < 0$ и при $\Delta v < 0$, $\Delta\eta > 0$. Разберемъ оба эти случая: пусть

$$\Delta v > 0,\ \Delta\eta < 0;$$

тогда изъ формулы

$$\Delta\varepsilon = JT\Delta\eta - p\Delta v$$

видимъ, что и

$$\Delta\varepsilon < 0,$$

а это значитъ, что

$$\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}\right)_p < 0;$$

точно также при

$$\Delta v < 0,\quad \Delta\eta > 0$$

найдемъ

$$\Delta\varepsilon > 0,$$

и потому опять

$$\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta v}\right)_p < 0.$$

Такимъ образомъ, и относительно изопіестическихъ линій въ діаграммѣ (εv) справедливо сказанное относительно этихъ линій въ діаграммѣ (ηv); и здѣсь неустойчивыя состоянія изображаются точками между тѣми предѣльными, служащими геометрическимъ представленіемъ безразличныхъ состояній,—точками, въ которыхъ сѣкущая къ изопіестической линіи параллельна оси v. Эти точки, стало быть, суть тоже точки maximum'а и minimum'а ординатъ кривой, и состоянія безразличнаго равновѣсія тоже представляются элементарными прямыми, параллельными оси v.

§ 29. Для опредѣленія координатъ точекъ безразличнаго равновѣсія у изотермъ на плоскости $(\eta\varepsilon)$, понятно, нужно только вставить найденныя выше значенія объемовъ въ уравненія соотвѣтственныхъ изотермъ, въ координатахъ (ηv) и (εv). Такимъ образомъ легко получить точки, лежащія передъ точками устойчиваго равновѣсія пара; именно:

T	η	$\varepsilon.0{,}0000782$
273	—0,084	2,50
373	—0,008	3,48
450	+0,018	4,09
550	0,047	4,79

Что касается первыхъ точекъ безразличнаго равновѣсія (передъ точками воды, какъ жидкости), то, къ сожалѣнію, ихъ η и ε нельзя опредѣлить изъ нашихъ уравненій.

У изопіестическихъ линій, по предъидущему, названныя точки суть точки maximum'а энергіи и энтропіи; отсюда видимъ, что въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) этими точками будутъ: для пара — точки поворота d, d' (чер. VI) — minimum, и для воды, какъ жидкости,—точки e, e' — maximum. Всѣ промежуточныя точки представляютъ собою состоянія неустойчивыя.

Надо, наконецъ, замѣтить, что въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) уже не можетъ получиться элементарныхъ прямыхъ, какъ геометрическаго мѣста безразличныхъ состояній; причина этого та, что на термодинамической поверхности эти линіи будутъ тоже прямыми и притомъ перпендикулярными къ плоскости ($\eta\varepsilon$).

Резюмируя все сказанное, находимъ, что третьи точки пересѣченія соотвѣтственныхъ изотермъ и изопіестическихъ линій, во всѣхъ діаграммахъ, обозначаютъ состоянія существенно-неустойчивыя. Въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$), какъ показываетъ чер. VI, эти точки суть точки не пересѣченія, а касанія, что̀, конечно, не мѣняетъ ихъ физическаго значенія. На чертежахъ эти точки обозначены буквами c, c'...

НѢКОТОРЫЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКІЯ СВОЙСТВА ТЕРМОД. ПОВ.

Геометрическое значеніе устойчивости и неустойчивости термодинамическаго равновѣсія [1]).

§ 30. Положенное въ основѣ нашего очерка основное уравненіе термодинамики и уравненіе ф.-д.-Ваальса, а стало быть и

[1]) Transact. of the Connect. Acad. V. II, p. 388.

выведенное съ помощью ихъ уравненіе термодинамической поверхности воды, имѣютъ смыслъ и могутъ быть прилагаемы къ различнымъ состояніямъ тѣла только тогда, когда эти состоянія таковы, что въ нихъ всегда соблюдается условіе «сохраненія термодинамическаго равновѣсія». Это сохраненіе, какъ извѣстно, состоитъ въ томъ, что всѣ измѣненія состояній тѣла происходятъ настолько медленно и непрерывно, что вещество во всякій данный моментъ находится въ состояніи, безконечно близкомъ къ равновѣсію.

Чтобы на практикѣ осуществить подобные переходы, надо помѣстить вещество въ нѣкоторую среду, имѣющую всегда постоянные температуру и давленіе. Мало того, чтобы не происходило никакихъ быстрыхъ, бурныхъ измѣненій состоянія разсматриваемаго тѣла, вслѣдствіе разницы въ температурѣ и давленіи его и окружающей среды, надо, чтобы это тѣло было отдѣлено отъ среды нѣкоторой оболочкой, которая дѣлала бы разность между ихъ температурой и давленіемъ лишь безконечно-малою; далѣе, необходимо, чтобы и самое это уравниваніе происходило чрезвычайно медленно, т.-е., чтобы оболочка была самымъ плохимъ проводникомъ теплоты. Кромѣ того, въ видахъ бóльшаго удобства разсужденія, мы можемъ предположить: во-первыхъ, что эта оболочка не занимаетъ вовсе мѣста, т.-е. ея $v = 0$, и, во-вторыхъ, что, передавая теплоту отъ вещества къ средѣ или обратно, она нѣкоторое количество поглощаетъ сама. При содѣйствіи такой *оболочки*, вліяніе вещества на среду, если къ тому же масса послѣдней значительна, будетъ на столько замедлено, что нарушеніе постоянства температуры и давленія въ этой средѣ станетъ совершенно незамѣтно.

Наконецъ, на предшествовавшихъ страницахъ, мы дѣлали еще одно допущеніе, которое заключалось въ томъ, что все вещество однородно или же, если и состоитъ изъ нѣсколькихъ разнородныхъ частей,—то всѣ онѣ имѣютъ всюду однѣ и тѣ же температуру и давленіе; кромѣ того, какъ извѣстно, объемъ, энтропія и энергія всего вещества равны суммѣ объемовъ, энтропій и энергій частей.

Предположимъ теперь, что какое нибудь тѣло, у насъ, напр., вода, представляетъ собою смѣсь разнородныхъ состояній, имѣетъ начальные объемъ, энтропію, энергію, температуру и давленіе соотвѣтственно равные v', η', ε', T и P и, посредствомъ плохо проводящей теплоту оболочки, отдѣлено отъ среды, имѣющей всюду постоянные температуру T и давленіе P; пусть далѣе, съ одной стороны, подъ дѣйствіемъ этой среды, съ другой—подъ дѣйствіемъ своихъ собственныхъ составныхъ частей тѣло переходитъ въ нѣкоторое новое состояніе, въ которомъ объемъ, энтропія, энергія суть v'', η'', ε'', а температура и давленіе тѣ же, что и въ началѣ, т.-е. снова T и P.

Принимая во вниманіе все сказанное выше относительно свойствъ среды и оболочки и обозначая черезъ V, H и E аргументы, характеризующіе среду, можемъ написать уравненіе

$$dE = JTdH - PdV$$

и разсматривать его, какъ уравненіе термодинамическаго ея состоянія, иначе,—какъ дифференціальное уравненіе термодинамической поверхности среды. Что же это за поверхность? Такъ какъ при переходѣ вещества, а стало быть и среды, изъ одного состоянія въ другое, мы условились считать T и P постоянными, то уравненіе термодинамической поверхности можно, очевидно, проинтегрировать, при постоянныхъ T и P; мы получимъ тогда

$$E - JTH + PV + const = 0,$$

откуда видимъ, что интересующая насъ поверхность есть система плоскостей, параллельныхъ между собою и опредѣляющихъ T и P своимъ наклоненіемъ къ осямъ η и v, измѣряемымъ, какъ сказано выше, въ плоскостяхъ $(\eta\varepsilon)$ и (εv). Но если уравненіе

$$Ax + By + Cz + D = 0$$

есть уравненіе нѣкоторой плоскости, отнесенное къ системѣ осей координатъ x, y и z, то, какъ извѣстно, величина

$$-\frac{D}{\sqrt{A^2+B^2+C^2}}$$

выражаетъ собою разстояніе начала координатъ отъ этой плоскости. Такимъ образомъ, и у насъ

$$-\frac{const.}{\sqrt{A^2+B^2+C^2}}$$

есть общее выраженіе разстоянія начала координатъ отъ разсматриваемыхъ плоскостей.

Далѣе, касательная плоскость къ термодинамической поверхности воды въ какой нибудь точкѣ v, η, ε, очевидно, будетъ параллельна выше-упомянутой системѣ плоскостей, и ея уравненіе будетъ

$$E-\varepsilon-JT(H-\eta)+P(V-v)=0,$$

гдѣ V, H, E суть текущія координаты.

По предъидущему, разстояніе начала координатъ отъ названной плоскости есть

$$\frac{E-JT\eta+Pv}{\sqrt{1+J^2T^2+P^2}};$$

совершенно такимъ же образомъ, выраженія

$$\frac{\varepsilon''-JT\eta''+Pv''}{\sqrt{1+J^2T^2+P^2}}, \qquad \frac{\varepsilon'-JT\eta'+Pv'}{\sqrt{1+J^2T^2+P^2}}$$

будутъ соотвѣтственными разстояніями начала координатъ отъ параллельныхъ между собою плоскостей, опредѣляющихъ постоянныя T и P,—плоскостей, касательныхъ къ термодинамической поверхности воды въ точкахъ, изображающихъ начальное (v', η', ε') и конечное (v'', η'', ε'') состоянія этого тѣла.

Сдѣлавъ это предварительное замѣчаніе, обратимся снова къ уравненію

$$dE=JTdH-PdV$$

и, обозначая черезъ V', H', E' и V'', H'', E'' значенія аргументовъ среды для начальнаго и конечнаго состояній, проинтегрируемъ это уравненіе, при постоянныхъ T и P, въ предѣлахъ между названными крайними состояніями; мы получимъ

$$E''-E'=JTH''-JTH'-PV''+PV'. \qquad (1)$$

Далѣе, выигрышъ въ объемѣ у среды, очевидно, равенъ приращенію его у воды и наоборотъ, т. е.

$$V''+v''=V'+v'. \qquad (2)$$

Кромѣ того, такъ какъ переходъ теплоты отъ одного тѣла системы къ другому (если только этотъ переходъ нисходящій) заставляетъ непремѣнно возрастать энтропію системы [1]), то, понятно,

$$H''+\eta''\geqq H'+\eta'; \tag{3}$$

наконецъ, извѣстна необходимость того, чтобы

$$E''+\varepsilon''\leqq E'+\varepsilon'. \tag{4}$$

Эти четыре уравненія могутъ быть написаны еще и такимъ образомъ:

$$-E''+JTH'-PV''=-E'+JTH'-PV'$$
$$E''+\varepsilon''\leqq E'+\varepsilon'$$
$$-JT\eta''-JTH''\leqq -JT\eta'-JTH'$$
$$PV''+Pv''=PV'+Pv',$$

а складывая ихъ, находимъ

$$\varepsilon''-JT\eta''+Pv''\leqq\varepsilon'-JT\eta'+Pv'. \tag{5}$$

Это уравненіе можно представить въ видѣ:

$$\frac{\varepsilon''-JT\eta''+Pv''}{\sqrt{1+J^2T^2+P^2}}\leqq\frac{\varepsilon'-JT\eta'+Pv'}{\sqrt{1+J^2T^2+P^2}};$$

но мы видѣли выше, чтó значатъ подобныя выраженія, и потому приходимъ къ слѣдующему заключенію: «если тѣло однородно, и его состояніе представляется на термодинамической поверхности точкою (v', η', ε'), въ которой плоскость, касательная къ поверхности, параллельна неподвижной плоскости, представляющей собою температуру и давленіе окружающей тѣло среды, T и P; или же, если тѣло не однородно, но каждая его составная часть имѣетъ тѣ же температуру и давленіе, T и P (т.-е. касательныя плоскости въ точкахъ поверхности, представляющихъ собою однородныя состоянія этихъ частей, совпадаютъ; всѣ въ одну плоскость, параллельную выше-названной, неподвижной),—то изъ та-

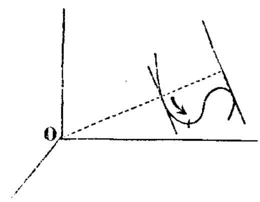
---

[1]) *J. Clerk Maxwell*, Theory of Heat.—Fifth ed. London, 1877, p. 163.

кого состоянія тѣло само по себѣ можетъ переходить лишь въ такія изъ характеризуемыхъ тѣми же T и P, которыя изображаются на термодинамической поверхности точками такого свойства, что въ нихъ касательныя плоскости лежатъ къ началу координатъ ближе, чѣмъ начальная касательная плоскость.»

§ 31. Приложимъ теперь этотъ выводъ къ рѣшенію вопроса объ устойчивости и неустойчивости состояній тѣла, когда оно окружено, по предъидущему, средою постоянныхъ T и P, и разсмотримъ здѣсь три случая.

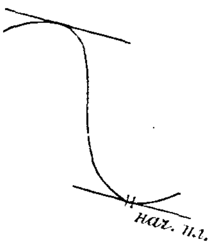
a) Если форма поверхности такова, что эта послѣдняя въ данномъ мѣстѣ лежитъ *выше* касательной плоскости всѣми точками, кромѣ одной точки касанія (фиг. 3),—равновѣсіе будетъ, необходимо, устойчивымъ. Въ самомъ дѣлѣ, если бы мы какимъ нибудь образомъ очень мало измѣнили начальное состояніе тѣла, то точка, представляющая собою v, η и ε новаго состоянія, будетъ лежать непремѣнно *выше* начальной касательной плоскости. Въ этомъ новомъ состояніи тѣло остаться не можетъ, такъ какъ произошло нарушеніе тождества температуры и давленія тѣла съ T и P среды; удалиться же далѣе отъ своего начальнаго состоянія въ точку, имѣющую касательную плоскость, параллельную прежней, тѣло тоже не можетъ, ибо этимъ обстоятельствомъ увеличивалось бы разстояніе касательной плоскости отъ начала координатъ, а, по доказанному, это разстояніе не можетъ увеличиться: стало быть, тѣло должно будетъ снова вернуться въ свое первоначальное состояніе, и равновѣсіе въ этомъ случаѣ будетъ устойчивымъ.



Фиг. 3.

b) Если термодинамическая поверхность имѣетъ такую форму, что въ данномъ мѣстѣ вся находится *ниже* касательной плоскости (представляющей T и P) въ точкѣ начальнаго состоянія,—равновѣсіе состоянія, представляемаго этою точкою, будетъ неустойчивымъ. Въ самомъ дѣлѣ, очевидно, и незначительнымъ измѣненіемъ начальнаго состоянія можно перевести тѣло въ новое, представляемое точкою, лежащею *ниже* касательной плоскости. Прійдя же въ это состояніе, тѣло остаться въ немъ не можетъ, ибо нарушились температура и давленіе, вернуться же обратно въ начальное состояніе тоже не можетъ имѣть стремленія, ибо этимъ не уменьшилось бы выше-названное разстояніе, которое необходимо должно уменьшиться, и, стало быть, процессъ не прекратится до тѣхъ поръ, пока все вещество не перейдетъ въ нѣкоторое состояніе, совершенно отличное отъ начальнаго, но имѣющее одинаковыя съ нимъ температуру и давленіе (фиг. 3).

c) Если, далѣе, поверхность, хотя и *не* лежитъ *ниже* начальной касательной плоскости, но все таки касается ея болѣе, чѣмъ въ одной точкѣ (фиг. 4),—равновѣсіе будетъ безразличнымъ. Именно, если вещество изъ своего начальнаго состоянія, изображаемаго одною точкою касанія, перейдетъ въ другое, представляемое другою точкою касанія, то вещество и здѣсь останется въ равновѣсіи, ибо T и P въ новомъ состояніи тѣ же, что были и прежде, благодаря чему тѣло не имѣетъ никакого стремленія выйти изъ своего новаго состоянія въ ту или другую сторону; въ то же время достаточно самаго ничтожнаго нарушенія постоянства T и P, чтобы вызвать названное стремленіе, благодаря которому точка перейдетъ изъ своего начальнаго состоянія въ новое, представляющее собою случай или устойчиваго, или же неустойчиваго термодинамическаго равновѣсія при тѣхъ же условіяхъ, т. е. температурѣ T и давленіи P.



Фиг. 4.

§ 32. Надо, наконецъ, сказать еще нѣсколько словъ про случай, когда термодинамическая поверхность въ обѣихъ своихъ главныхъ кривизнахъ вогнута вверхъ въ какой нибудь точкѣ, находясь въ то же время ниже своей касательной плоскости въ этой точкѣ (§ 31, *b*).

Мы считали, что состояніе изображаемое точкою касанія есть неустойчивое: это не совсѣмъ точно: названное состояніе будетъ дѣйствительно неустойчивымъ только подъ условіемъ нарушенія однородности тѣла (если, конечно, оно въ начальномъ состояніи было однородно); но когда этого нарушенія не происходитъ, равновѣсіе остается устойчивымъ. Мы можемъ, поэтому, сказать, что разсматриваемое равновѣсіе *неустойчиво—съ точки зрѣнія прерывныхъ измѣненій состоянія тѣла и устойчиво—съ точки зрѣнія измѣненій непрерывныхъ.*

Подобныя состоянія мы встрѣчаемъ и у воды, и у пара, и, какъ увидимъ ниже, у льда.

Для воды и пара эти состоянія представляются въ нашихъ діаграммахъ точками изотермъ и изопіестическихъ линій, лежащими между точками насыщеннаго пара и точками безразличнаго равновѣсія—съ одной стороны, и между точками воды, какъ жидкости, при температурѣ и давленіи кипѣнія, и другими точками безразличнаго равновѣсія—съ другой.

„Первоначальная" и „производная" поверхности; „предѣльныя" кривыя.

§ 33. Изучаемую нами термодинамическую поверхность можно, очевидно, раздѣлить на двѣ части: одну, служащую геометрическимъ мѣстомъ точекъ, представляющихъ собою однородныя состоянія тѣла (вода, однородная смѣсь воды и пара, сухой паръ, ледъ), и другую, служащую геометрическимъ мѣстомъ точекъ, представляющихъ собою неоднородныя состоянія—смѣсей. Мы увидимъ сейчасъ, что послѣднюю легко получить, если дана первая, и это обстоятельство даетъ намъ право назвать первую часть—«*первоначальною*» поверхностью, а вторую—«*производною*» (primitive surface, derived surface, по Гиббсу [1])).

Мы нашли выше, что смѣси воды изъ трехъ состояній—твердаго, жидкаго и газообразнаго, возможныя лишь при одной, вполнѣ опредѣленной, температурѣ и такомъ же давленіи, представляются на термодинамической поверхности точками, лежащими внутри треугольника, служащаго геометрическимъ мѣстомъ точекъ твердаго, жидкаго и газообразнаго состояній воды, при температурѣ 0,0078° С и давленіи 4,6021 mm. Эти температура и давленіе указываются самымъ уже положеніемъ плоскости разсматриваемаго треугольника; стало быть, онъ есть часть термодинамической поверхности (производной), представляющая собою состоянія смѣси воды съ паромъ и льдомъ; эта «производная» поверхность касается «первоначальной» въ трехъ вершинахъ треугольника: въ одной—той части ея, которая пред-

[1]) Transact. of the Connect. Acad. V. II, p. 393 и слѣд.

ставляетъ однородныя *твердыя* состоянія воды; въ другой—той, которая представляетъ *жидкія;* и наконецъ, въ третьей—той, которая представляетъ состоянія *газообразныя.*

§ 34. Мы видѣли далѣе, что смѣсь изъ двухъ различныхъ состояній воды, при какой нибудь температурѣ и соотвѣтственномъ ей, въ извѣстномъ смыслѣ, давленіи, представляются точками поверхности, лежащими на прямой линіи, соединяющей точки пара и воды разсматриваемыхъ температуры и давленія. Касательная плоскость къ поверхности касается ея, поэтому, какъ уже было сказано, по всей прямой линіи. Отсюда мы заключаемъ, что тѣ три части «производной» поверхности, которыя представляютъ собою неоднородныя смѣси воды и пара, воды и льда, и льда и пара, могутъ быть считаемы образованными—каждая такимъ образомъ: «основной» треугольникъ, повернувшись около одной изъ своихъ сторонъ (изъ послѣднихъ каждая, какъ уже было замѣчено раньше, тоже представляетъ собою соотвѣтственную смѣсь изъ двухъ состояній), начинаетъ скользить по поверхности, постоянно касаясь ея своими двумя вершинами (т. е. въ точкахъ, представляющихъ однородныя состоянія) и, кромѣ того, еще одною изъ промежуточныхъ точекъ прямой—именно, точкой, представляющей собою третье, неустойчивое, состояніе воды,—единственное возможное состояніе однородной смѣси воды и ея пара при тѣхъ же T и p, при которыхъ возможны существенно-однородныя состоянія сухаго пара и жидкой воды безъ примѣси пара. Такимъ путемъ и получатся интересующія насъ три полости «производной» поверхности, изъ которыхъ каждая, очевидно, можетъ быть развернута на плоскости.

Благодаря описанному сейчасъ движенію каждой изъ вершинъ треугольника, на «первоначальной» поверхности окажутся начерченными три пары кривыхъ линій, обладающихъ тѣмъ свойствомъ, что касательная плоскость къ поверхности въ какой нибудь точкѣ одной изъ нихъ будетъ касаться поверхности еще и въ другой точкѣ, которая, притомъ, лежитъ на кривой, принадлежащей къ одной парѣ съ первой. Эти кривыя, очевидно, могутъ быть названы такъ:

первая пара (движеніе стороны «основнаго» треугольника *VL*):

1) линія *пара*, описанная вершиною *V*,
3) линія *воды*, описанная вершиною *L*;

вторая пара (движеніе стороны «основнаго» треугольника *LS*):

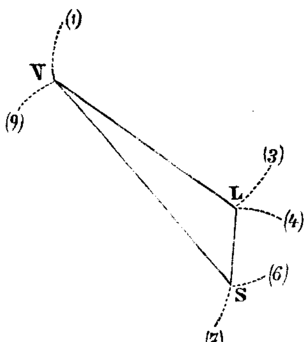
4) линія *воды*, описанная вершиною *L*,
6) линія *льда*, описанная вершиною *S*;

третья пара (движеніе стороны «основнаго» треугольника *VS*):

7) линія *льда*, описанная вершиною *S*,
9) линія *пара*, описанная вершиною *V*.

Понятно притомъ, что кривыя (1) и (9), (3) и (4), (6) и (7), хотя и описанныя, соотвѣтственно, однѣми и тѣми же вершинами *V*, *L*, *S*, не будутъ попарно сливаться въ одну, ибо, описывая соотвѣтственную полость «производной» поверхности, каждая изъ сторонъ «основнаго» треугольника движется вполнѣ самостоятельно и независимо отъ предшествовавшаго и послѣдующаго движенія другихъ сторонъ.

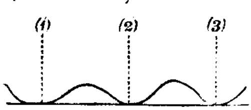
Указанныя кривыя приблизительно намѣчены на фиг. 5.



Фиг. 5.

Мы видѣли, далѣе, что каждая изъ сторонъ «основнаго» треугольника касается термодинамической поверхности не въ двухъ, а въ трехъ точкахъ (фиг. 6); стало быть, при перемѣщеніи этой стороны, на поверхности начертятся не двѣ, а три кривыя: одна изъ нихъ, (2), будетъ лежать между кривыми (1) и (3); другая, (5), — между (4) и (6) и, наконецъ, третья, (8),—между кривыми (7) и (9).

§ 35. Три части «первоначальной» поверхности, представляющія собою, соотвѣтственно: одна—состояніе существенно-жидкое, другая — твердое и третья—парообразное, лежатъ, очевидно: первая — между кривыми (3) и (4), вторая—между кривыми (6) и (7) и третья, наконецъ,—между кривыми (1) и (9).



Фиг. 6.

Такъ какъ всѣ эти однородныя состоянія существенно устойчивы, то Гиббсъ и назвалъ разсматриваемыя шесть кривыхъ (1), (3), (4), (6), (7), (9)—*«предѣлами абсолютной устойчивости»* (limit of absolute stability), а лежащія между (3) и (4), (6) и (7), (9) и (1)—три полости «первоначальной» поверхности—поверхностью *«абсолютной устойчивости»* (surface of absolute stability). Эта поверхность, очевидно, обладаетъ тѣмъ свойствомъ, что касательная плоскость къ ней въ какой нибудь точкѣ имѣетъ съ поверхностью лишь одну общую точку,—касанія.

§ 36. Намъ осталось теперь размотрѣть тѣ части «первоначальной» поверхности, которыя расположены между кривыми (1) и (3), (4) и (6), (7) и (9). Надо замѣтить прежде всего, что между каждой парой этихъ линій лежитъ по двѣ части различныхъ поверхностей: часть «первоначальной», которую мы имѣемъ въ виду сейчасъ разсмотрѣть, и часть «производной» — развертывающійся на плоскости листокъ, нами уже разсмотрѣнный. Эти обѣ части двухъ поверхностей соприкасаются между собою въ каждомъ промежуткѣ по тремъ кривымъ: по двумъ «предѣламъ абсолютной устойчивости» и еще по третьей линіи—однороднаго, неустойчиваго состоянія смѣси. То, что будетъ сейчасъ сказано относительно части, лежащей между кривыми (1) и (3), нужно будетъ, почти буквально, повторить и относительно частей поверхности между линіями (4) и (6), (7) и (9); поэтому остановимся преимущественно на первой изъ этихъ частей.

Изъ того, что касательная плоскость имѣетъ здѣсь съ поверхностью три общихъ точки, лежащихъ: одна—на кривой (1), другая—на (3), и третья—на (2), прямо видно, что поверхность должна быть обращена къ касательной плоскости двумя вогнутостями и тремя выпуклостями: эти послѣднія соотвѣтствуютъ точкамъ касанія, а первыя—двумъ промежуткамъ между ними; такимъ образомъ одна выгнутость приходится между кривыми (1) и (2), другая—между (2) и (3) (фиг. 6).

Спросимъ себя теперь, какія состоянія тѣла представляются точками этой части «первоначальной» поверхности? Само собою разумѣется, что это, во-первыхъ, состоянія однородныя (ибо всѣ точки «первоначальной» поверхности служатъ геометрическимъ представленіемъ состояній однородныхъ) и, во-вторыхъ, такія, которыхъ v, η, и ε опредѣляются нашимъ уравненіемъ термодинамической поверхности [1])

$$\varepsilon.0{,}0000782 = e^{\frac{\eta}{c}}(v-b)^{-\frac{R}{c}} - \frac{a}{v}.$$

Итакъ мы видимъ, что всѣ разсматриваемыя точки суть точки изотермъ и изопіестическихъ линій, лежащія между тѣми, которыя представляютъ собою, соотвѣтственно,—воду при опредѣленныхъ температурѣ и давленіи и сухой, насыщенный паръ при тѣхъ же условіяхъ.

Припомнимъ теперь то, что уже было сказано въ § 27 о теченіи изопіестическихъ линій между названными точками. Именно, мы видѣли, что эта часть всякой линіи равнаго давленія, характеризуемой значеніемъ p, ниже критическаго, состоитъ изъ пяти частей:

a) часть, представляющая собою состоянія пара при нѣкоторой температурѣ и давленіи, высшемъ, чѣмъ упругость насыщеннаго пара этой температуры;

b) весьма малый элементъ кривой, представляемый въ діаграммахъ (ηv) и (εv) элементарными прямыми, параллельными оси v,—служащій представленіемъ состояній безразличнаго равновѣсія, какъ переходныхъ отъ устойчивыхъ состояній пара къ неустойчивымъ состояніямъ однородной смѣси;

c) часть, представляющая собою различныя неустойчивыя состоянія однородной смѣси воды и пара;

d) снова элементъ кривой—геометрическое представленіе состояній безразличнаго равновѣсія, какъ переходныхъ отъ устойчивыхъ состояній жидкости къ неустойчивымъ смѣси пара и жидности, и наконецъ

e) часть, представляющая устойчивыя состоянія воды безъ примѣси пара, при нѣкоторой температурѣ и давленіи, нисшемъ, чѣмъ ей соотвѣтственное.

---

[1]) Точки „производной“ поверхности не опредѣляются этимъ уравненіемъ, такъ какъ оно выведено на основаніи уравненія ф.-д.-Ваальса, распространяемаго лишь на однородныя состоянія тѣлъ.

Теперь понятно, что на разсматриваемой части «первоначальной» поверхности могутъ быть начерчены двѣ пары кривыхъ. Двѣ внѣшнія служатъ геометрическимъ мѣстомъ точекъ, представляющихъ собою предѣльныя, передъ *устойчивыми,* состоянія безразличнаго равновѣсія пара или воды. Эти кривыя мы можемъ назвать *«предѣлами относительной устойчивости»*, ибо между каждой изъ нихъ и однимъ изъ «предѣловъ абсолютной устойчивости» лежатъ точки, представляющія собою такія состоянія, которыя при данныхъ температурѣ и давленіи устойчивы только при особомъ условіи—сохраненіи однородности. Такъ, напр., если мы имѣемъ паръ въ такомъ состояніи, то достаточно одной малѣйшей капельки жидкости, чтобы равновѣсіе нарушилось, и весь паръ обратился въ жидкость; точно также, если мы имѣемъ воду въ подобномъ состояніи,—достаточно одной частицы пара, чтобы ее всю обратить моментально въ паръ. Двѣ внутреннія кривыя служатъ геометрическимъ мѣстомъ точекъ, представляющихъ собою предѣльныя, передъ *неустойчивыми*, состоянія пара или воды. Эти кривыя мы назовемъ, вмѣстѣ съ Гиббсомъ, *«предѣлами существенной неустойчивости»* (limit of essential instability), ибо между ними лежатъ точки, представляющія состоянія существенно-неустойчивыя.

Между предѣлами «существенной неустойчивости» и предѣлами «относительной устойчивости» лежитъ часть поверхности, опредѣляющая собою состоянія безразличнаго равновѣсія воды и пара. Въ этомъ мѣстѣ поверхность, очевидно, имѣетъ форму двухъ весьма узкихъ полосокъ, образованныхъ движеніемъ прямой и потому развертываемыхъ на плоскости [1]).

---

[1]) На полостяхъ „первоначальной" поверхности, лежащихъ между кривыми (4) и (6), (7) и (9) тоже, понятно, получатся предѣлы „относительной устойчивости" и „существенной неустойчивости". Подъ „относительно-устойчивыми" состояніями воды въ этомъ случаѣ мы понимаемъ такія, когда, напр., жидкая вода при температурѣ, ниже 0°C, находится подъ давленіемъ, высшемъ, чѣмъ этой температурѣ соотвѣтственное, и остается водой; или, если ледъ при температурѣ таянія остается льдомъ при давленіи, нисшемъ, чѣмъ соотвѣтственное этой температурѣ. Вода въ описанномъ состояніи называется „переохлажденною", а ледъ „перегрѣтымъ". Состоянія эти оказываются устойчивыми только до тѣхъ поръ, пока вещество сохраняетъ свою однород-

§ 37. Соединяя кривыми линіями соотвѣтственныя точки изотермъ и изопіестическихъ линій въ діаграммахъ (ηv) и (εv), можно получить проэкціи на плоскости (ηv) и (εv) предѣловъ «абсолютной» и «относительной устойчивости» и «существенной неустойчивости». Эти кривыя (кромѣ второй, которая безконечно близка къ третьей) представлены на чер. II и IV, понятно, только для пара и его смѣси съ водой. По координатамъ точекъ въ діаграммахъ (ηv) и (εv) можно было бы получить всѣ эти кривыя и въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$). Во избѣжаніе сложности чертежа, на чер. VIII только намѣчена часть предѣловъ «существенной неустойчивости», именно, вблизи критической точки. Линія пара (1) вычерчена на этомъ чертежѣ довольно точно; линія воды (3) проведена уже произвольно, за неимѣніемъ необходимыхъ данныхъ для построенія точекъ. По той же причинѣ, совершенно наугадъ, начерчены и кривыя (4), (6), (7) и (9).

Надо замѣтить, что кривая «относительной устойчивости» въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) совпадаетъ съ кривой «существенной неустойчивости», и это потому, что, какъ уже было замѣчено выше, въ діаграммѣ ($\eta\varepsilon$) у изопіестическихъ линій всѣ состоянія безразличнаго равновѣсія представляются лишь двумя точками.

На чер. VII буквами A_1 и A_2 обозначены части поверхности, опредѣляющія собою состоянія относительной устойчивости, и буквою B,—опредѣляющая собою состоянія, существенно-неустойчивыя. Цифрами (I), (II), (III) обозначены части «первоначальной» поверхности, представляющія состоянія, существенно-устойчивыя и однородныя: (I)—жидкія, (II)—твердыя и (III)—газообразныя.

Критическія точки воды.

§ 38. Критическое состояніе воды, представляя собою нѣчто среднее между паромъ и жидкостью, наступаетъ при $T=663$ и $p=280$ atm, и при этихъ условіяхъ вода имѣетъ, вмѣсто обычныхъ трехъ, лишь одинъ объемъ критическій, по ф.-д.-Ваальсу равный $3b$; стало быть, въ нашихъ діаграммахъ (ηv), (εv) и ($\eta\varepsilon$)

ность; но стоитъ только въ воду ввести частицу льда или въ ледъ—каплю воды, чтобы равновѣсіе моментально нарушилось, и вся вода замерзла, или весь ледъ растаялъ. (*Maxwell*, Theory of Heat, p. 202) критическое состоянiе изобразится единственною точкою пересѣченiя изотермы для $T = 663$ и изопiестической линiи для $p=280$. Наши таблицы не даютъ намъ, впрочемъ, полнаго совпаденiя значенiй η и ε, при $v=3b$, у изотермы и изопiестической линiи; именно, при $T=663$ и $v=3b$, изъ уравненiй изотермъ на плоскостяхъ (ηv) и (εv) находимъ

$$\eta = 0{,}028, \quad \varepsilon.0{,}0000782 = 4{,}95,$$

тогда какъ, при $p = 280$ и $v = 3b$, изъ уравненiй изопiестическихъ линiй въ тѣхъ же дiаграммахъ имѣемъ

$$\eta = 0{,}021, \quad \varepsilon.0{,}0000782 = 4{,}85.$$

Несовпаденiе это произошло отъ неточности значенiй отчасти c и σ, отчасти же и самихъ критическихъ T и p. Для опредѣленiя положенiя критической точки въ дiаграммѣ $(\eta\varepsilon)$, мы возьмемъ среднiя значенiя

$$\eta = 0{,}0245, \quad \varepsilon.0{,}0000782 = 4{,}90.$$

Здѣсь названная точка является единственною точкою—не пересѣченiя, а касанiя соотвѣтственныхъ изотермы и изопiестической линiи. Изъ чер. VI мы видимъ, кромѣ того, что изопiестическая линiя 280 atm не просто касается изотермы, а огибаетъ ее, т.-е. имѣетъ съ нею соприкасанiе порядка, выше перваго.

Далѣе, въ § 25 мы нашли, что $v = 3b$ есть объемъ предѣльнаго неустойчиваго состоянiя при критическихъ температурѣ и давленiи; такiя состоянiя суть обыкновенно состоянiя безразличнаго равновѣсiя какъ по отношенiю къ прерывнымъ, такъ и по отношенiю къ непрерывнымъ измѣненiямъ; тѣмъ не менѣе, критическое состоянiе есть состоянiе устойчивое.

Изъ всего сказаннаго легко заключить, что критическая точка на термодинамической поверхности обладаетъ весьма интереснымъ геометрическимъ свойствомъ: въ ней встрѣчаются между собою линiя пара (1) и линiя воды (3); то же происходитъ и съ линiями «существенной неустойчивости» и «относительной устойчивости», и встрѣча совершается черезъ непрерывный переходъ одной кривой въ другую. Предѣлъ «существенной неустойчивости» является касательнымъ къ предѣлу «относительной устойчивости», а этотъ послѣдній, въ свою очередь, соприкасается въ критической точкѣ съ предѣломъ «абсолютной устойчивости», т.-е. съ кривой (1)—(3). Черезъ критическую точку, очевидно, проходитъ также и кривая (2).

§ 39. Есть основаніе предполагать, что какъ кривыя (4) и (6), такъ и (7) и (9), подобно (1) и (3), тоже сходятся попарно въ одной точкѣ. Можно бы думать поэтому, что кромѣ разсмотрѣнной критической точки, имѣющей мѣсто при $T=663$ и $p=280$, существуютъ еще двѣ: одна, представляющая собою нѣкоторое состояніе, среднее между водой и льдомъ, и имѣющая мѣсто, по приблизительному вычисленію проф. Планка [1]), при $T=153$ и $p=15000$ atm, и, наконецъ, другая, представляющая собою состояніе, среднее между льдомъ и паромъ.

Планкъ пришелъ къ убѣжденію, что послѣднее критическое состояніе пара—льда совершенно невозможно, ибо линіи (7) и (9) при выходѣ своемъ изъ вершинъ V и S «основнаго» треугольника расходятся и, стало быть, нигдѣ не пересѣкаются. Мы могли бы, впрочемъ, предположить, что «первоначальная» поверхность не кончается на плоскости треугольника, а продолжается и далѣе, внизъ; тогда, продолжая движеніе треугольника въ обратную сторону, чѣмъ та, движеніе въ которую мы уже разсматривали, мы получили бы на этой поверхности начерченными продолженія кривыхъ (1)—(9). Такимъ образомъ, пересѣченіе кривыхъ (7) и (9) могло бы, повидимому, совершиться именно на этой новой части «первоначальной» поверхности, которая, очевидно, будетъ опредѣлять собою состоянія воды при различныхъ температурахъ и *отрицательныхъ* давленіяхъ. Но какъ извѣстно, газы, а стало быть и пары, не могутъ находиться подъ отрицательнымъ давленіемъ; отсюда ясно, что разбираемая, третья критическая точка никакого физическаго смысла не имѣетъ.

Первыя двѣ критическія точки, въ проэкціи на плоскость ($\eta\varepsilon$), обозначены на чер. VII буквами α и β.

Поверхность „разсѣянной энергіи".

§ 40. Поверхность «абсолютной устойчивости», совмѣстно съ треугольникомъ, представляющимъ собою разныя смѣси воды изъ

[1]) *M. Planck*, Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren.

трехъ состояній, и три развертывающіяся полости, представляющія смѣсь воды изъ двухъ состояній, образуютъ собою поверхность, обладающую тѣмъ свойствомъ, что она характеризуется всюду только однимъ значеніемъ ε для всякихъ данныхъ v и η; такъ какъ T существенно положительно, то отсюда слѣдуетъ, что всякимъ даннымъ v и ε соотвѣтствуетъ лишь одно значеніе для η; наконецъ, если предположимъ, что и p всегда положительно, то и любымъ даннымъ η и ε будетъ соотвѣтствовать только одно значеніе для v. Эта поверхность, имѣющая весьма важное приложеніе къ цѣлому классу задачъ, названа у Гиббса [1]) *«поверхностью разсѣянной энергіи»* (surface of dissipated energy). Мы сейчасъ увидимъ поводъ, по которому поверхность получила это названіе.

Представимъ себѣ, что какое либо тѣло [2]) переходитъ изъ опредѣленнаго начальнаго состоянія въ нѣкоторое новое, характеризуемое объемомъ, не бóльшимъ начальнаго, и количествомъ теплоты, не меньшимъ начальнаго. Это значитъ, что въ результатѣ процесса $\Delta v < 0$, $\Delta\eta > 0$, т.-е.

$$\left(\frac{\Delta\eta}{\Delta v}\right)_p < 0,\ \left(\frac{\Delta\eta}{\Delta v}\right)_T < 0;$$

но въ этомъ случаѣ, какъ мы видѣли въ § 28, необходимо, чтобы было $\Delta\varepsilon > 0$: стало быть, при поставленныхъ условіяхъ, начальная энергія тѣла возрастетъ на нѣкоторое количество, пригодное для обращенія впослѣдствіи въ механическую работу. Эта энергія можетъ быть названа, поэтому, «полезною» (awailable energy). Если тѣло способно совершить обратный переходъ въ одно изъ тѣхъ состояній, которыя оно уже проходило, удаляясь изъ своего начальнаго,—тѣло, очевидно, будетъ совершать механическую работу на счетъ затраты ранѣе пріобрѣтенной энергіи. Если же тѣло способно вернуться прямо въ свое начальное состояніе, то при такомъ переходѣ оно затратитъ на совершеніе механической работы, какъ разъ, все то количество «полезной»

[1]) Transact. of the Connect. Acad. V. II, pp. 398, 400—404.

[2]) Мы будемъ разсматривать, вообще, какое нибудь тѣло, а не исключительно воду.

энергіи, какое было имъ пріобрѣтено ранѣе. Количество энергіи, затраченной на производство эквивалентнаго количества механической работы, носитъ названіе «разсѣянной» энергіи (dissipated energy).

Если состояніе тѣла представляется нѣкоторою точкою на поверхности, названной у насъ «поверхностью разсѣянной энергіи», то обыкновенно, при поставленныхъ выше ограниченіяхъ касательно измѣненія объема и количества теплоты въ тѣлѣ, это послѣднее не можетъ служить источникомъ для полученія механической работы; но положимъ, что тѣло, находясь въ состояніи термодинамическаго равновѣсія, представляется точкою термодинамической поверхности, *не* лежащею на поверхности «разсѣянной» энергіи: это значитъ, что тѣло находится въ состояніи равновѣсія, неустойчиваго съ точки зрѣнія прерывныхъ измѣненій состоянія; тогда тѣло будетъ обладать нѣкоторымъ количествомъ полезной энергіи для совершенія механической работы. Именно, если тѣло однородно и всетаки въ неустойчивомъ равновѣсіи, то это можетъ, напр., значить, что давленіе не одинаково въ разныхъ частяхъ тѣла, а послѣднее обстоятельство уже обусловливаетъ собою существованіе опредѣленнаго количества «полезной» энергіи. Точно то же должно сказать и про тотъ случай, когда тѣло находится въ неустойчивомъ состояніи смѣси; наконецъ, сюда же относятся случаи, когда частицы тѣла имѣютъ мельчайшія движенія: живая сила послѣднихъ есть тоже родъ «полезной» энергіи.

Итакъ, если тѣло, подъ выше поставленными условіями, перейдетъ изъ своего начальнаго состоянія, изображаемаго точкою не на поверхности «разсѣянной» энергіи, въ нѣкоторое новое, то процессъ такого рода во всякомъ случаѣ будетъ сопровождаться разсѣяніемъ «полезной» энергіи; отсюда ясно, кромѣ того, что наибо́льшее количество этой послѣдней окажется истраченнымъ именно тогда, когда тѣло придетъ въ состояніе, изображаемое какою либо точкою поверхности «разсѣянной» энергіи. Дальнѣйшей траты энергіи быть уже не можетъ, ибо не можетъ совершаться механическая работа.

§ 41. Обратимся теперь къ разсмотрѣнію нѣкоторыхъ задачъ, рѣшаемыхъ весьма просто и удобно, при помощи разсматриваемой поверхности.

a) Положимъ, что тѣло находится въ нѣкоторомъ состояніи, представляемомъ точкою не на поверхности «разсѣянной» энергіи, и требуется опредѣлить наибольшее количество *энергіи*, могущей быть истраченной при переходѣ тѣла въ новое состояніе; переходъ долженъ совершиться подъ знакомыми намъ условіями: объемъ не долженъ возрастать, энтропія (количество теплоты) — уменьшаться.

Легко видѣть, что искомое количество геометрически представится разстояніемъ точки начальнаго состоянія тѣла отъ поверхности «разсѣянной» энергіи, при чемъ это разстояніе измѣряется по прямой, параллельной оси ε.

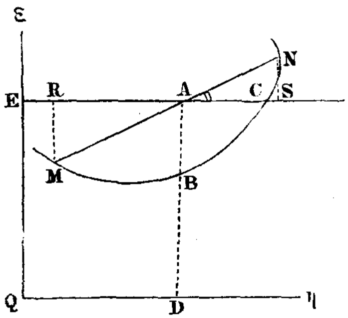
b) При томъ же условіи относительно положенія точки, представляющей собою начальное состояніе тѣла, требуется опредѣлить наибольшее количество *энтропіи*, которое можетъ быть пріобрѣтено тѣломъ при переходѣ въ нѣкоторое новое состояніе, характеризуемое начальнымъ значеніемъ энергіи, а объемомъ, не бо́льшимъ начальнаго; при этомъ, понятно, во время процесса перехода энергія можетъ измѣняться, какъ угодно.

Очевидно, искомое количество энтропіи геометрически представится разстояніемъ точки начальнаго состоянія тѣла отъ поверхности «разсѣянной» энергіи, измѣряемымъ параллельно оси η. Это количество энтропіи Гиббсъ назвалъ «емкостью тѣла по отношенію къ энтропіи» (capacity for entropy of the body), опредѣленіе, которое порусски удобнѣе замѣнить терминомъ «энтропіемкость».

c) Дано снова тѣло въ начальномъ своемъ состояніи; опредѣлить наибольшую величину, на которую можетъ быть уменьшенъ начальный *объемъ*, безъ какихъ бы то ни было пріобрѣтеній или затратъ работы или теплоты, подъ условіемъ, что сила, производящая это уменьшеніе объема, исходитъ изъ самаго тѣла.

Рѣшеніе задачи, очевидно, сводится къ опредѣленію названной величины, при постоянныхъ ε и η; это значитъ, что искомый объемъ геометрически представится разстояніемъ точки начальнаго состоянія тѣла отъ поверхности «разсѣянной» энергіи, измѣряемымъ параллельно оси v.

Поясненіемъ сказаннаго можетъ служить фиг. 7, которую мы заимствуемъ изъ уже не разъ цитированной статьи Гиббса.



Фиг. 7.

Фиг. 7 представляетъ собою сѣченіе поверхности «разсѣянной» энергіи плоскостью, параллельною плоскости ($\eta\varepsilon$) и проходящею черезъ точку A, которая изображаетъ собою начальное состояніе тѣла. Кривая сѣченія есть MBN; линіи $Q\varepsilon$ и $Q\eta$ суть сѣченія названною плоскостью плоскостей (εv) и (ηv) и потому параллельны, соотвѣтственно, осямъ ε и η. $\overline{AD}$ и $\overline{AE}$ суть, очевидно, энергія и энтропія тѣла въ начальномъ состояніи; $\overline{AB}$ и $\overline{AC}$, соотвѣтственно, «полезная» энергія и «энтропіемкость» въ этомъ состояніи. Изъ фигуры видно, что, дѣйствительно, $\overline{AB}$ и $\overline{AC}$ суть максимальныя количества энергіи и энтропіи, какое можетъ быть: первое—~~сообщено~~, второе—отнято у тѣла.

Надо замѣтить, что, вообще говоря, измѣненіе одной изъ этихъ величинъ не оказываетъ никакого вліянія на другую. Это обстоятельство ясно изъ того, что поверхность «разсѣянной» энергіи весьма легко можетъ имѣть такую форму, что, измѣняя начальное положеніе точки, мы будемъ мѣнять ея разстояніе отъ названной поверхности, измѣряемое параллельно одной оси, не мѣняя, въ то же время, разстоянія, измѣряемаго параллельно другой. Исключеніе представляетъ собою тотъ случай, когда одно изъ указанныхъ количествъ обращается въ нуль; тогда, необходимо, и другое равно нулю, ибо уже одно первое предположеніе указываетъ на то, что точка лежитъ на поверхности «разсѣянной» энергіи.

d) Дано нѣкоторое тѣло въ опредѣленномъ начальномъ состояніи, помѣщенное въ среду опредѣленной, постоянной температуры T, такъ что тепловые токи могутъ происходить только между тѣломъ и средою; опредѣлить наибольшее количество *теплоты*, какое можетъ быть отнято у тѣла (сообщено средѣ) и какое можетъ быть сообщено тѣлу (отнято у среды), безъ всякаго возрастанія объема тѣла и измѣненія его начальной энергіи.

Если черезъ точку начальнаго состоянія тѣла, A, мы проведемъ прямую линію въ плоскости, параллельной плоскости ($\eta\varepsilon$) (т. е. у насъ въ плоскости чертежа (фиг. 7)), такъ что тангенсъ угла этой линіи съ осью η будетъ служить геометрическимъ представленіемъ величины JT, то вертикальныя проэкціи двухъ отрѣзковъ этой линіи, между точкой A и поверхностью «разсѣянной» энергіи, и представятъ собою искомыя два количества теплоты.

Въ самомъ дѣлѣ, у насъ (фиг. 7)

$$tg\ NAC = JT,$$

и потому, очевидно,

$$\overline{MR} = \overline{AR}.tgNAC;$$

но $\overline{AR}$ есть наибольшее количество энтропіи, какое можетъ быть отнято у тѣла (сообщено средѣ), и потому

$$\overline{MR} = \text{наибольшему количеству энтропіи} \times JT,$$

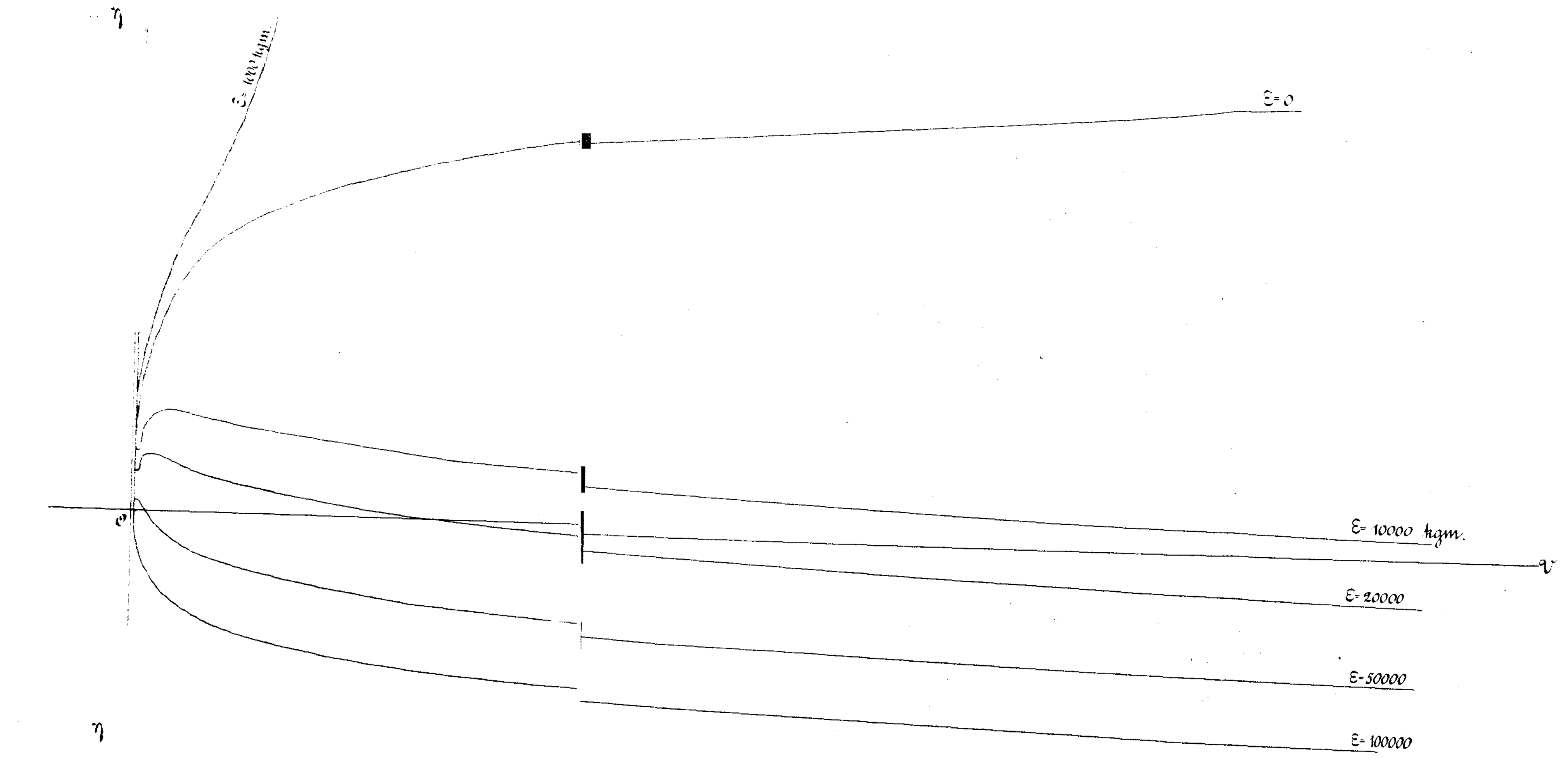
т. е. $\overline{MR}$ есть, именно, искомое наибольшее количество теплоты (выраженное въ механическихъ единицахъ), какое можетъ быть отнято у тѣла. Совершенно такимъ же путёмъ легко убѣдиться, что $\overline{NS}$ есть наибольшее количество теплоты, какое можетъ быть сообщено тѣлу.

§ 42. Предположимъ теперь, что роль тѣла во всѣхъ сейчасъ разсмотрѣнныхъ задачахъ играетъ нѣкоторое тѣло (напр. вода), совмѣстно съ окружающей его средою постоянныхъ температуры и давленія. Мы придемъ къ слѣдующимъ выводамъ: если вообразимъ себѣ, что плоскость, представляющая собою постоянныя температуру и давленіе среды, касательна къ поверхности «разсѣянной» энергіи, то разстояніе точки, представляющей собою начальное состояніе тѣла, отъ названной плоскости, измѣряемое параллельно оси ε, будетъ служить геометрическимъ представленіемъ «полезной» энергіи тѣла и среды; разстояніе той же точки отъ той же плоскости, измѣряемое параллельно оси η, представитъ собою «энтропіемкость» тѣла и среды: разстояніе, измѣряемое параллельно оси v, будетъ представлять собою объемъ наибольшей пустоты, могущей быть въ объемѣ, занимаемомъ средою и тѣломъ. Наконецъ, если въ плоскости, перпендикулярной оси

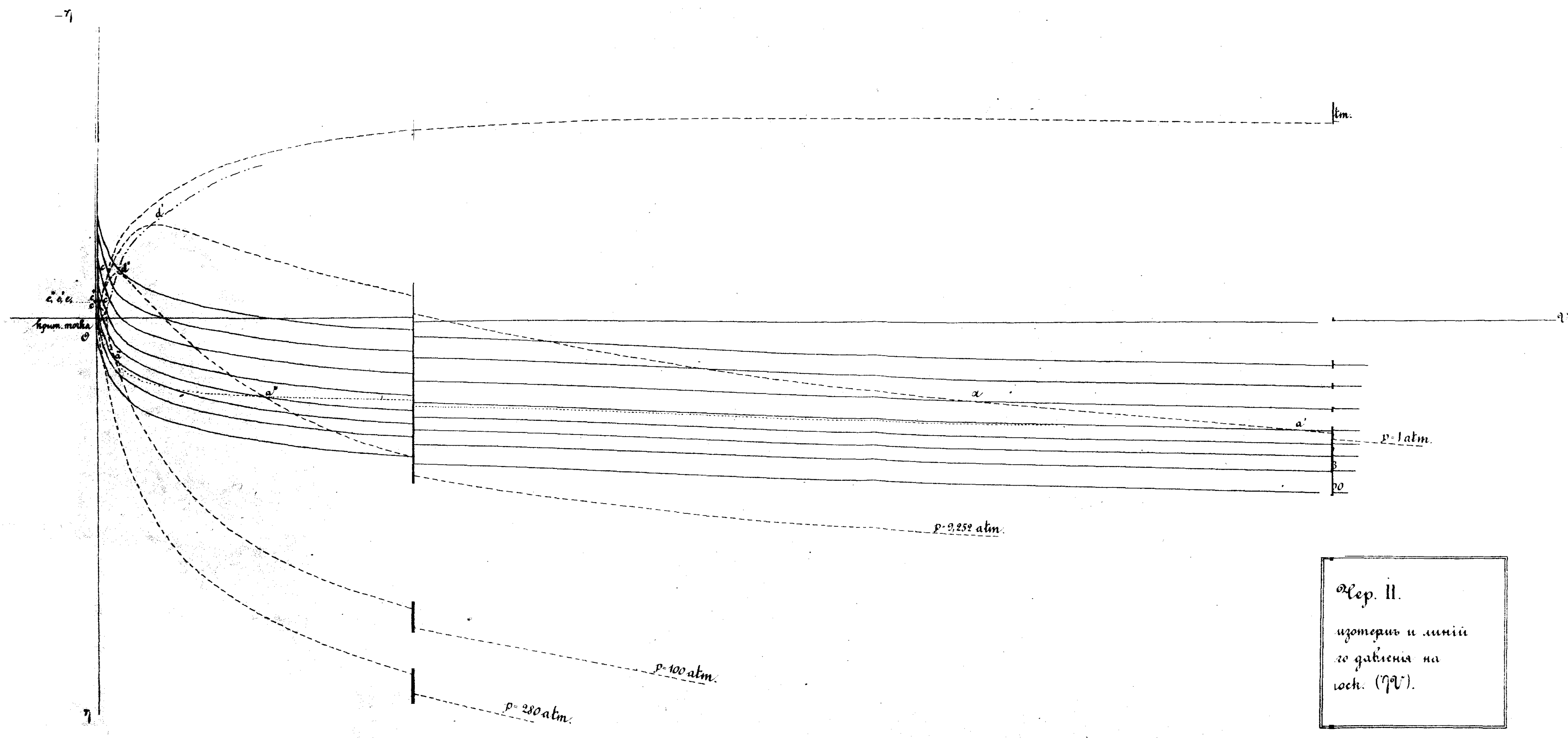
v, проведемъ прямую черезъ точку начальнаго состоянія тѣла и среды подъ угломъ къ оси η, котораго тангенсъ равнялся бы JT_1, то вертикальныя проэкціи отрѣзковъ этой прямой будутъ служить геометрическимъ представленіемъ наибольшаго количества теплоты, которое можетъ быть отдано разсматриваемой системою новому тѣлу или заимствовано изъ послѣдняго, подъ условіемъ, что это новое тѣло имѣетъ нѣкоторую постоянную температуру T_1.

Во всѣхъ этихъ случаяхъ координаты точки касанія поверхности «разсѣянной» энергіи съ упомянутою плоскостью служатъ геометрическимъ представленіемъ аргументовъ, характеризующихъ конечное состояніе разсматриваемой нами системы.

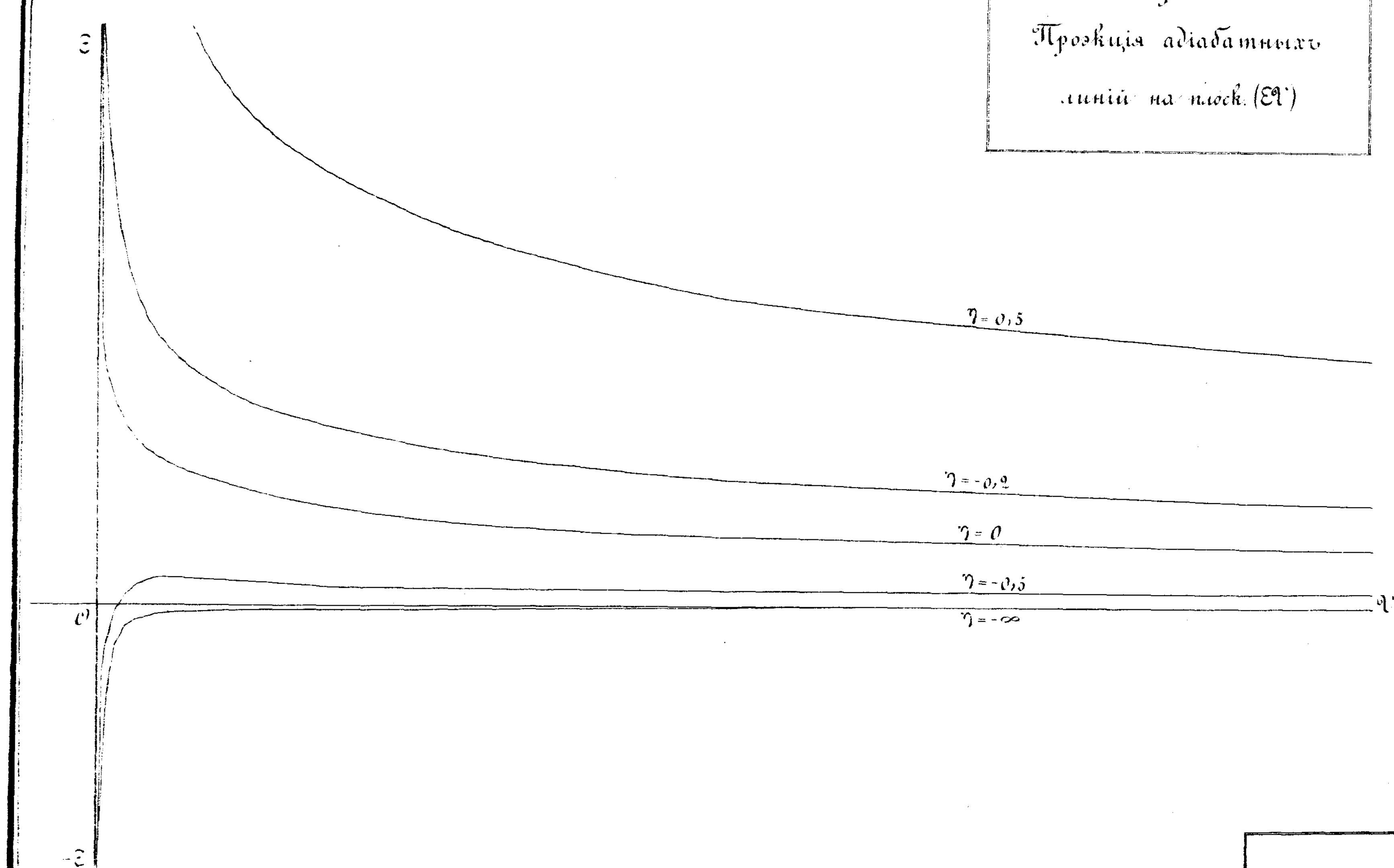
Москва, сентябрь 1882 г.



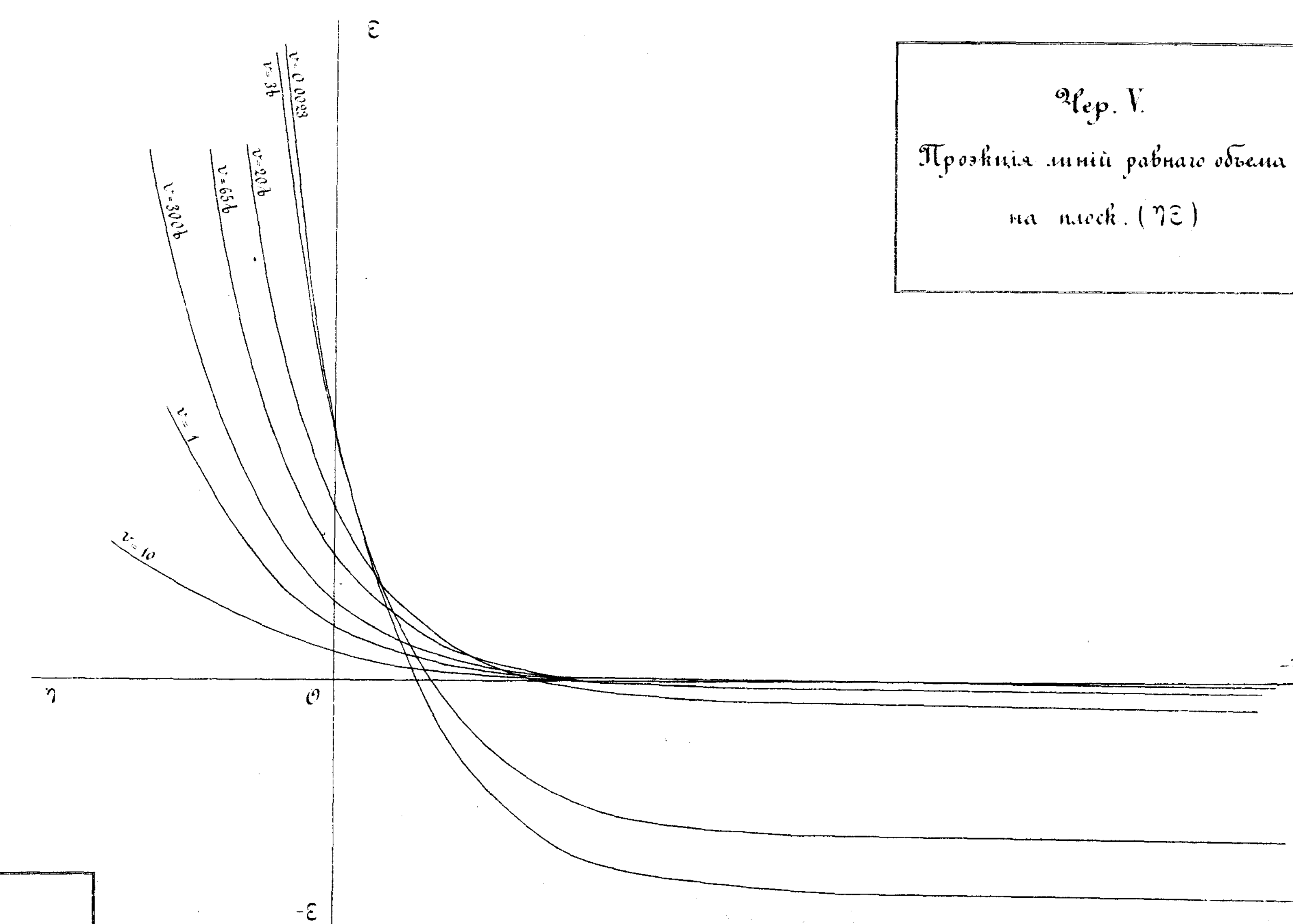
Чер. I.
...жція изодинамическихъ
...линій на плоск. (ηV).



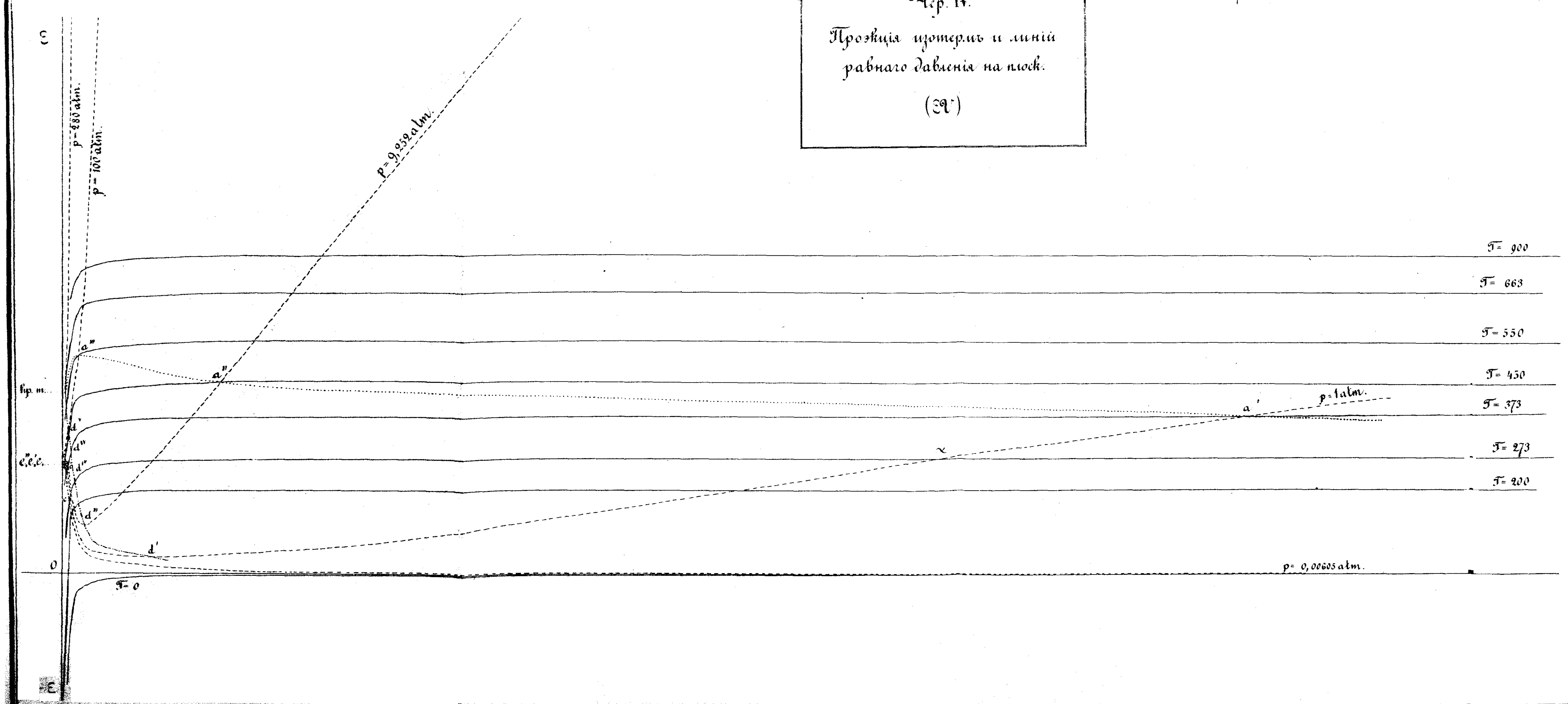
Чер. II.
...изотермъ и линій
...го давленія на
...лоск. (ηV).



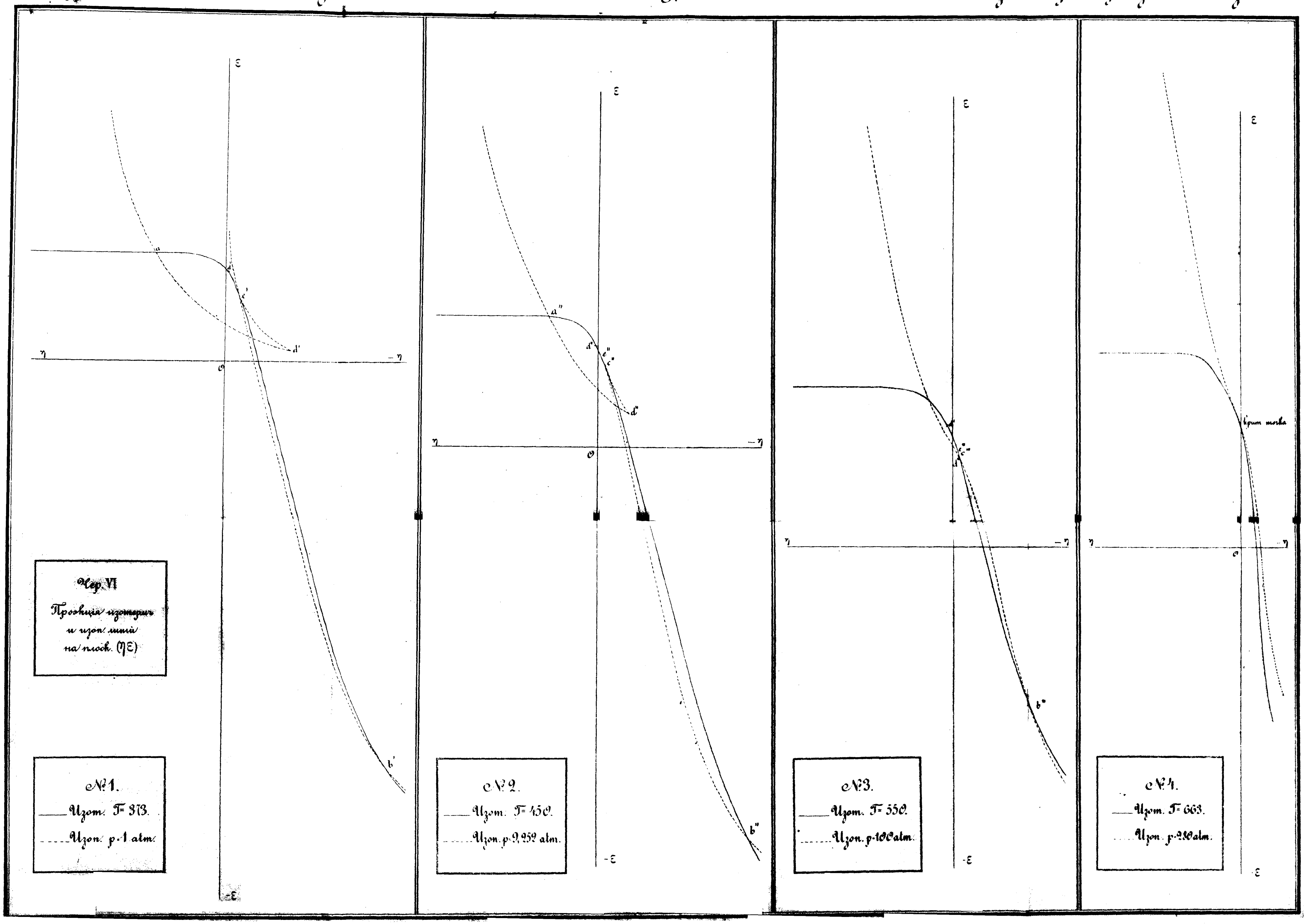
Чер. III.
Проэкція адіабатныхъ линій на плоск. (εv)



Чер. V.
Проэкція линій равнаго объема на плоск. (ηε)

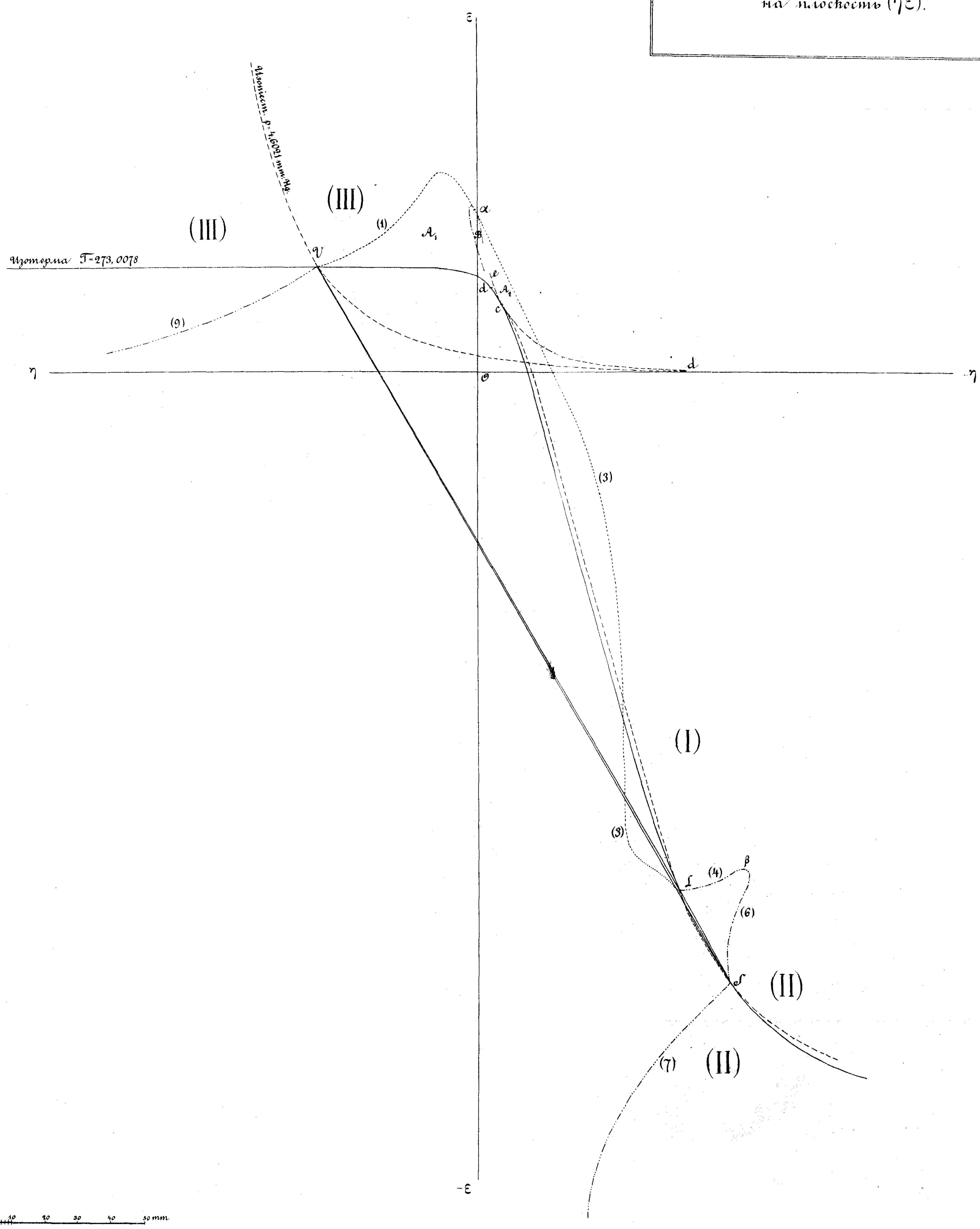


Чер. IV.
Проэкція изотермъ и линій равнаго давленія на плоск. (εv)


Чер. VI
Проэкція изотермъ и изоп. линій на плоск. (ηε)
№ 1.
Изот. Т= 373.
Изоп. p-1 atm.
№ 2.
Изот. Т= 450.
Изоп. p-9,252 atm.
№ 3.
Изот. Т= 550.
Изоп. p-100 atm.
№ 4.
Изот. Т= 663.
Изоп. p-220 atm.
крит. точка
ε
-ε
η
-η
O
a"
b'
b"

Черт. VII.

Проэкція „основнаго" треугольника на плоскость ($\eta\varepsilon$).



Единица энтропіи равна 50 mm.
12783,158 kgm энергіи равны 10 mm.
0,051954 cbm объема равны 10 mm.