ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МОСКОВСКОЕ ОБЩЕСТВО ИСПЫТАТЕЛЕЙ ПРИРОДЫ
Секция физики

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1973

УДК 536

Сборник содержит 25 статей, объединенных в пять разделов (общие вопросы термодинамики, методы подобия в термодинамике, уравнение состояния газов и жидкостей, теплофизические свойства веществ, термодинамический анализ циклов). В сборник вошли работы, отвечающие кругу интересов профессора К. А. Путилова; часть из них принадлежит ему самому и его ученикам.

Ответственные редакторы:

профессор доктор технических наук М. П. ВУКАЛОВИЧ
профессор доктор химических наук М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

И $\frac{0332\text{-}0011}{042(02)\text{-}73}$ 1100—72

Посвящается памяти
доктора физико-математических наук
профессора
Константина Анатольевича
Путилова

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемый вниманию читателей сборник вошли исследования по различным вопросам термодинамики и смежных с ней дисциплин. Это работы, связанные с методологическими вопросами термодинамики, с методикой эксперимента, с определением и вычислением свойств различных объектов и т. д. Почти все они связаны с кругом интересов проф. К. А. Путилова.

Не считая необходимым в кратком предисловии охарактеризовать все двадцать пять статей настоящего сборника, ограничусь общей характеристикой каждого из пяти его разделов и отмечу содержание некоторых работ.

Первый раздел сборника состоит из девяти статей, посвященных общим вопросам термодинамики. Большинство из них в той или иной степени связано с основными положениями термодинамики, которые развивал К. А. Путилов и которые важны как для их усвоения, так и для установления правильных взглядов на их существо (анализ понятий теплота и работа, обратимость и равновесность, определение энтропии, постулат о самоненарушимости равновесных состояний, трактовка закона Нернста и т. д.).

Как известно, К. А. Путилов обращал внимание на продуктивность обогащения теории соответственных состояний информацией о строении вещества. Эта идея нашла отражение в некоторых статьях второго раздела. Он объединяет пять работ К. А. Путилова и его учеников, посвященных «молекулярной термодинамике» применительно в основном к свойствам металлов в связи с приближенной моделью их строения (см. К. А. Путилов, Изв. АН СССР, Металлы, 1966, № 4, 154).

Уравнениям состояния газов и жидкостей посвящен следующий раздел. В него вошли две работы К. А. Путилова. В первой из них на основе совмещения теоремы о вириале с уравнениями термодинамики получены соотношения, характеризующие свойства жидкости, в том числе уравнения для расчета температурной зависимости теплоты парообразования нормальных жидкостей, отличающееся высокой точностью. Содержание этой статьи перекликается с содержанием предыдущего раздела (в ней дано и приведенное уравнение состояния). Вторая работа связана с уравнением Бачинского и возможностью его использования для сильно сжатых жидкостей. Она является перепечаткой публикации, вошедшей в «Избранные труды А. И. Бачинского» (Изд-во АН СССР, 1960), редактором которых был К. А. Путилов. Третий раздел завершается статьей, которая связывает его с последующим разделом, посвященным теплофизическим свойствам различных веществ. В ней рекомендована система уравнений для вычисления свойств аргона, криптона, ксенона, двуокиси углерода и воздуха в широком интервале температур и давлений. Эти данные отличаются

высокой точностью (коррективы, внесенные в самое последнее время в некоторые из них, оказались не очень существенными).

В уже упоминавшийся четвертый раздел вошло пять публикаций, связанных отчасти с методикой экспериментов, отчасти с их результатами. Они отражают начальный этап исследований, получивший в настоящее время дальнейшее развитие. Работа М. П. Вукаловича с соавторами является существенным вкладом в изучение такого важного объекта, как воздух. В следующей за ней статье изложен оригинальный метод изучения свойств газов, который оказался весьма перспективным.

Содержание завершающего раздела составили статьи, посвященные некоторым вопросам [illegible]ской термодинамики.

Следует отметить большую роль в создании настоящего сборника проф. М. П. Вукаловича, возглавлявшего комиссию при секции физики Московского общества испытателей природы по изданию трудов К. А. Путилова. Он был инициатором обращения к исследователям, работающим в области термодинамики, с целью выпуска сборника работ, посвященного памяти К. А. Путилова. К сожалению, преждевременная кончина помешала ему довести до конца работу по его подготовке.

Вместе с недавно вышедшей «Термодинамикой» К. А. Путилова («Наука», М., 1971) «Исследования по термодинамике» являются данью памяти крупного ученого, много сделавшего для развития термодинамики и преподавания физики в Советском Союзе.

Июнь 1972 г. *М. Х. Карапетьянц*

С. М. ВОЛОСОВ

О НЕКОТОРЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ, РАССМОТРЕННЫХ К. А. ПУТИЛОВЫМ В ЕГО СООБЩЕНИЯХ И ЛЕКЦИЯХ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

В предисловии к сообщениям К. А. Путилова [1] известный советский физик А. И. Бачинский писал: «... Система, разработанная К. Путиловым, представляет выдающееся достижение в данной области. Путилов подверг тщательному анализу все основные термодинамические понятия и принципы в их взаимной связи, он указал и исправил целый ряд укоренившихся дефектов в традиционном понимании и изложении и, что самое главное, он сумел найти для наиболее... отвлеченных понятий термодинамики (как энтропия и абсолютная температура) столь простые способы их обоснования, что не приходится сомневаться в том, что этим способам суждено войти во всеобщее употребление».

В этих сообщениях, а также в изданных им лекциях по термодинамике [2] и в «Курсе физики» [3] К. А. Путилов изложил свою точку зрения по основным понятиям термодинамики:

о связи макроскопической термодинамики со статистической (постулат самоненарушимости равновесных состояний);
тепловое равновесие и аксиоматика термометрии; обратимость и равновесность;
определение понятия энтропии;
определение понятия температуры;
некоторые вопросы, связанные с аналитической формулировкой второго закона термодинамики.

Даже только это перечисление показывает, насколько существенно сделанное К. А. Путиловым не только для усвоения основных положений термодинамики, но, что самое главное, и для установления правильных взглядов на само их существо.

В одной статье нет возможности рассмотреть все разработанное К. А. Путиловым, поэтому мы остановимся на некоторых, по нашему мнению, очень существенных положениях.

ПОСТУЛАТ О САМОНЕНАРУШИМОСТИ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

Этот постулат К. А. Путилов формулировал [1, стр. 202] так:

«В термодинамике принимают, что сколь бы долго мы ни наблюдали какое-либо тело, находящееся в равновесном состоянии, это тело, будучи вполне изолировано от воздействий окружающего мира, никогда не претерпит ни малейшего спонтанного изменения своего состояния. Если

в начальный момент параметры, характеризующие равновесное состояние изолированного тела, были x, y, z, то считают, что, сколь бы долго мы ни «наблюдали» это тело, никогда не произойдет спонтанного, хотя бы кратковременного изменения ни одного из этих параметров, даже на элементарно малую величину dx, или dy и так далее».

Уместно вспомнить, что в дальнейшем, развивая это положение, А. А. Гухман [4] пишет о состоянии покоя: «Такое состояние, раз наступив, сохраняется сколь угодно долго и не может быть нарушено, пока система ограждена от воздействий окружающего мира».

Пользуясь постулатом о ненарушимости равновесных состояний, можно доказать, что работа dL_i для каждого из n воздействий равна

$$dL_i = N_i dy_i, \tag{1}$$

где N_i и y_i — соответствующие параметры тела. Действительно, каждую из работ (1) можно рассматривать как сумму

$$dL_i = \Sigma M_{ij} dx_j, \qquad (i = 1, 2, 3, \ldots, n), \quad (j = 1, 2, 3, \ldots, m), \tag{2}$$

где x_j — параметры состояния системы, M_{ij} — соответствующие коэффициенты, являющиеся функциями параметров состояния $M_{ij} = M_{ij}(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ [1].

Напоминаем, что в число работ L_i входит и работа теплового воздействия, которую общепринято называть количеством подводимого тепла.

Постулат о ненарушимости равновесных состояний требует, чтобы при отсутствии воздействий, когда все без исключения $dL_i = 0$, не изменялись бы параметры x_j термодинамической системы, т. е. все $dx_j = 0$; другими словами, при $dL_i = 0$ система уравнений (2), которая при этом превращается в систему однородных уравнений

$$\Sigma M_{ij} \cdot dx_j = 0, \qquad \begin{matrix}(i = 1, 2, 3, \ldots, n),\\ (j = 1, 2, 3, \ldots, m),\end{matrix} \tag{3}$$

должна давать только тривиальные (нулевые) решения.

Для выполнения этого необходимо, чтобы число уравнений системы (3) равнялось бы числу независимых параметров состояния, т. е. чтобы $n = m$; иными словами, *число независимых параметров состояния термодинамической системы должно совпадать с числом воздействий*, и квадратная матрица

$$A = \begin{pmatrix} M_{11}, & M_{12}, \ldots, & M_{1n} \\ M_{21}, & M_{22}, \ldots, & M_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ M_{n1}, & M_{n2}, \ldots, & M_{nn} \end{pmatrix} \tag{4}$$

должна быть такой, чтобы определитель Δ, составленный из коэффициентов M_{ij} этой матрицы, не равнялся бы нулю:

$$\Delta \neq 0. \tag{5}$$

Но именно потому, что определитель матрицы не равен нулю, эту матрицу путем линейных преобразований всегда можно привести к диагональному виду

$$B = \begin{pmatrix} N_1, & 0, & 0, \ldots, & 0 \\ 0, & N_2, & 0, \ldots, & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0, & 0, & 0, \ldots & N_n \end{pmatrix}, \tag{6}$$

[1] Первоначально предполагается возможность осуществления n воздействия между окружающей средой и системой, а система имеет при этом m параметров состояния.

и тем самым для данной термодинамической системы, вместо системы (3), получить новую систему уравнений (в новых координатах)

$$N_i dy_i = 0. \tag{7}$$

А отсюда сразу получается

$$dL_i = N_i dy_i. \tag{8}$$

Возможность перехода от матрицы (4) к матрице (6) легко доказывается. Матрица (4) имеет обратную, так как определитель ее не равен нулю. Эту обратную матрицу A^{-1} легко получить:

$$A^{-1} = \frac{1}{\Delta}\begin{pmatrix} A_{11}, A_{12}, \ldots, A_{1n} \\ A_{21}, A_{22}, \ldots, A_{2n} \\ \ldots\ldots\ldots \\ A_{n1}, A_{n2}, \ldots, A_{nn} \end{pmatrix}, \tag{9}$$

где Δ — детерминант (определитель) матрицы A, а коэффициенты A_{ij} представляют собою так называемые алгебраические дополнения соответствующих элементов в матрице A.

Легко убедиться в том, что всегда имеется матрица $X = A^{-1}B$, умножением на которую (линейное преобразование) матрица A превращается в матрицу B, так как $A \cdot X = A \cdot A^{-1} \cdot B$.

Это означает, что от системы уравнений (2) можно путем «правильного» выбора независимых параметров перейти к системе уравнений (8). Поэтому можно утверждать, что каждое из воздействий (в том числе и тепловое) может осуществляться только при изменении соответствующего, адекватного этому воздействию параметра, а каждая из работ dL_i вычисляется по формуле $N_i dy_i$.

Еще раз подчеркиваем, что приведенный здесь вывод базируется на постулате о ненарушимости равновесных состояний.

Если параметр y_i представляет собою параметр, адекватный данному воздействию, то коэффициент N_i является той физической величиной, разность значений которой у окружающей среды и термодинамического тела вызывает это воздействие. Естественно, что коэффициент N_i в общем случае надо считать функцией всех параметров y_i.

В лекциях [2, лекц. VII, стр. 25] по термодинамике К. А. Путилов дал классификацию термодинамических параметров. Он считал, что классификация термодинамических величин весьма полезна, главным образом вследствие того, что она выявляет физический смысл той или другой величины. Он предложил разделить термодинамические величины на три класса.

Первый класс.

1-я г р у п п а. Независимые параметры состояния термодинамической системы, количество которых для данной системы определяется числом воздействий между окружающей средой и системой. Каждый из этих параметров состояния непременно должен изменяться, если осуществляется соответствующее воздействие. Выше мы называли их параметрами, адекватными данному воздействию. Называют их еще и обобщенными координатами. Это — экстенсивные величины.

Если с ростом параметра работа телом производится, то такой параметр назван Путиловым прямым, если же работа телом затрачивается, то такой параметр он назвал инверсированным. К инверсированным параметрам относятся: объем (удельный объем), соответствующий механическому воздействию; электрический заряд при электрическом воздействии; магнитная поляризация в случае работы магнитных сил; масса или концентрация химически реагирующих веществ и т. п.; наконец, энтропия при тепловом воздействии.

2-я группа. Обобщенные силы — это как раз те коэффициенты N_i, разность значений ($N_{тела} - N_{среда}$) которых вызывает данное воздействие (осуществление воздействия реализуется только при изменении адекватного этому воздействию параметра). К обобщенным силам следует отнести давление p (адекватный параметр — объем v); поверхностное натяжение, электрические, магнитные, химические силы и т. п. При тепловом воздействии — это абсолютная температура T.

3-я группа. Внутренняя энергия, свободная энергия, свободная энтальпия и др. Сюда же следует добавить и эксергию.

Все эти группы Путилов назвал основными термодинамическими величинами.

Обобщенные силы и обобщенные координаты Путилов предложил называть нормальными параметрами.

Второй класс

Второй класс, по взглядам Путилова, содержит производные величины: тепловые коэффициенты (теплоёмкости, теплоты расширения, теплоты изменения давления), дифференциальные и температурные коэффициенты.

Третий класс

К третьему классу он отнес названные им специальные величины, главным образом величины из химической термодинамики, а именно максимальная работа и химическое сродство, тепловые эффекты реакций, активность, летучесть и т. д.

Все это вносит известный порядок, выделяет более важное из менее важного, устраняет нивелировку физического смысла величин и бесцельные усложнения, которые исторически наслоились в изложении термодинамики.

ОБРАТИМОСТЬ И РАВНОВЕСНОСТЬ

Все, кто когда-либо изучал термодинамику или преподавал ее, знают, как сложны для восприятия понятия обратимости и равновесности.

У К. А. Путилова [1, стр. 707] читаем:

«Понятия обратимости и необратимости, равновесности и неравновесности являются важнейшим не только для термодинамики, но и для физики в целом. Разъяснение этих понятий должно быть даваемо с особой строгостью.

Обычно понятие обратимости выводят из представления о равновесности или квазистатичности. Это нерациональный подход к вопросу. Деление процессов на обратимые и необратимые вытекает непосредственно из содержания второго начала термодинамики. Только разграничив понятия обратимости и равновесности, можно достигнуть полной ясности вопроса».

«... Любой процесс, переводящий изолированную систему из состояния А в состояние В, есть процесс *обратимый*, если процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы из состояния В в состояние А, *возможен*.

Любой процесс, переводящий изолированную систему из состояния А в состояние В, есть процесс *необратимый*, если процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы из состояния В в А, *невозможен*.

Здесь слова «единственным результатом» имеют смысл запрета каких бы то ни было изменений термодинамического состояния окружающих (не входящих в состав системы) тел» [1, стр. 708].

И далее [1, стр. 710] (самое существенное!): «Сделаем соглашение назвать процесс равновесным, если, во-первых, испытывая этот процесс, система проходит через ряд весьма близких друг к другу равновесных состояний и если, во-вторых, испытывая указанный процесс, система производит наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя через заданный ряд состояний».

Затем К. А. Путилов разъясняет, что если система проходит через ряд бесконечно близких друг к другу равновесных состояний, но не совершает наибольшей работы, то этот процесс нельзя считать равновесным, несмотря на то, что процесс может быть изображен графически. Такой *псевдоравновесный* процесс может быть реализован следующим образом:

«... Представим себе, что некоторое тело (скажем, газ) заключено в термически непроницаемый цилиндр с подвижным невесомым поршнем, который удерживается в покое штифтами, вставленными в стенки цилиндра. Представим себе, что в стенках цилиндра над поршнем имеются расположенные друг против друга два ряда тонких штифтов, которые слегка выступают из стенок, но легко могут быть вдвинуты вглубь. Допустим, что число этих штифтов чрезвычайно велико и что они расположены друг от друга на элементарно малом расстоянии.

Введем в глубь стенок нижнюю пару штифтов, удерживающих поршень. Сила, которая уравновешивала давление газа, исчезнет, газ начнет расширяться, но едва он успеет расшириться на элементарно малый объем, немного оттеснив при этом поршень, как расширение окажется уже приостановленным, так как дальнейшему продвижению поршня помешает смежная пара штифтов.

Через некоторое время вдвинем в глубь стенок следующую пару штифтов, удерживающих поршень. Снова произойдет элементарно малое расширение и т. д. В указанном процессе газ не выполняет никакой работы; вместе с тем легко можно представить себе условия, при которых газ, проходя через тот же ряд состояний, выполнил бы определенную работу (за счет подводимой к нему теплоты.) Поэтому описанный процесс (при бесконечной близости штифтов друг к другу) представляет собою процесс псевдоравновесный. Чтобы данный процесс был равновесным, очевидно нужно было бы удерживать поршень не штифтиками, а грузом и постепенно разгружать поршень, подводя в то же время к газу тепло в количестве, эквивалентном работе, производимой газом.

Нетрудно видеть, что равновесный процесс обратим, тогда как псевдоравновесный необратим».

Дальше обсуждаются условия для протекания равновесных и псевдоравновесных процессов. Эти условия для равновесного процесса заключаются в том, что параметры тела (давление, температура и т. п.) должны изменяться не скачком, а равномерно, и процесс слагается из бесчисленного множества элементарных ступеней. Процесс при этом должен протекать бесконечно медленно.

Вот, как раз, первое из этих условий у псевдоравновесного процесса разобранного Путиловым, не выполняется, так как давление, оказываемое на газ, изменяется скачком.

Поэтому [1, стр. 712] «для равновесности наиболее рационально такое определение: процесс равновесен, если, во-первых, испытывая этот процесс, система проходит через ряд весьма близких друг к другу равновесных состояний, и если, во-вторых, испытывая указанный процесс, система производит наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя через данный ряд состояний.

Когда исполнено первое требование, указанное в предыдущем определении, но не исполнено второе, то процесс является псевдоравновесным (в графическом изображении он не отличим от равновесного, но, в противоположность равновесной, необратим)».

Эти правильные уточнения, к сожалению, незаслуженно не нашли должного развития в современных курсах термодинамики. А ведь только правильное понимание понятия равновесности и квазистатичности дает возможность строго провести доказательство положения о возрастании энтропии в изолированных системах, т. е. правильно понимать основную суть второго закона термодинамики.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ, СВЯЗАННОЙ ЭНЕРГИИ И АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

В отличие от других авторов К. А. Путилов [1, стр. 716] дал новое (как он назвал, экстремальное) определение энтропии. По Путилову, энтропия S какого-либо тела в состоянии С по отношению к состоянию C_0 — это минимальное количество тепла, которое надо отнять (в арифметическом смысле) от тела, чтобы равновесно перевести его из данного состояния С в состояние C_0, отнимая тепло при температурах не ниже некоторого (для всех тел одинакового) температурного уровня.

К. А. Путилов неоднократно подчеркивал, что определение энтропии и связанной энергии предшествует определению понятия абсолютной температуры.

Рассматривая затем отношение связанной энергии и энтропии G/S для изотермических состояний и получив, что это отношение принимает для всех тел одинаковое значение, возрастающее при повышении температуры t, К. А. Путилов предложил определять абсолютную температуру T как степень отклонения температуры тела от состояния теплового равновесия пространства, не содержащего ни вещества, ни лучистой энергии

$$T = G/S. \tag{10}$$

Предложенные К. А. Путиловым определения энтропии, связанной энергии и абсолютной температуры очень интересны и последовательно строги. Но в свете изложенного при использовании формулы (1) для вычисления количества подводимого к телу тепла

$$dQ = Ndy \tag{11}$$

следует сказать, что экстенсивный параметр y в ней и есть энтропия S, а коэффициент N, представляющий собою интенсивный фактор при теплообмене, следует принять за абсолютную температуру T.

Причем физический смысл энтропии в данном случае выявляется в том, что она представляет собою параметр, адекватный тепловому воздействию, ибо только при изменении энтропии (напоминаем, что речь идет о квазистатических процессах) возможно осуществление теплового воздействия. Температура T — потенциал, разность значений которого у тела и окружающей среды является стимулом для возникновения теплообмена между ними.

Все изложенное выше дает возможность еще раз подчеркнуть большой вклад К. А. Путилова в термодинамику.

Литература

1. *К. А. Путилов.* Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, серия хим., 1937, № 4.
2. *К. А. Путилов.* Лекции по термодинамике, вып. 1—5. М., Университет физико-химии и химической технологии им. акад. Н. Д. Зелинского. М., 1939.
3. *К. А. Путилов.* Курс физики. Т. 1. М., Физматгиз, 1963.
4. *А. А. Гухман.* Об основаниях термодинамики. Изд-во АН Казахской ССР, 1947.

В. В. МИХАЙЛОВ

ПОНЯТИЕ О ТЕПЛОТЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

I. ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Постановка вопроса. При изложении термодинамики, а также и при изучении термодинамики, приходится встречаться с особыми трудностями, вызванными тем, что некоторые основные понятия, которыми необходимо пользоваться, определены еще недостаточно точно и, более того, некоторые понятия разными авторами определяются совершенно по-разному. В первую очередь это относится к понятию о теплоте. За последние 30—40 лет в термодинамической литературе чаще всего встречались следующие трактовки понятия теплоты:

— теплота есть форма перехода энергии; количество теплоты есть количество энергии, перешедшей в форме тепла;
— теплота есть энергия в процессе перехода;
— теплота есть особый вид энергии (тепловая энергия);
— теплота есть энергия движения частиц вещества;
— теплота есть вид работы.

Некоторые из этих определений взаимно исключают друг друга, как мы в этом убедимся в дальнейшем.

Понятие о работе, пришедшее в термодинамику из механики, было уже достаточно четко сформулировано, хотя и здесь, возможно, требуются некоторые уточнения.

В математическом выражении первого начала термодинамики сведены воедино три важнейших для термодинамики величины: теплота, работа и внутренняя энергия: $dU = \delta Q + \delta A$.

Знак d подчеркивает, что величина внутренней энергии U является свойством системы и не зависит от пути процесса. Знак δ указывает, что величины работы A и теплоты Q не являются свойствами системы и зависят от пути. Это различие между характером внутренней энергии, с одной стороны, и характером теплоты и работы — с другой, было установлено 100 лет назад и оно подчеркивалось уже в учебниках того времени [1], но еще и теперь оно не всегда последовательно учитывается, иначе не было бы разногласия в понимании теплоты.

§ 2. Внутренняя энергия. В большинстве книг по термодинамике преобладает формальный термодинамический подход, и определение понятия о внутренней энергии дается хотя и правильное, но недостаточно раскрывающее его содержание, недостаточно полное. В этом отношении показательно, например, второе издание книги Льиса и Рендалла «Термодинамика», вышедшей в 1961 г. [2]. В этой книге правильно сказано, что внутренняя энергия представляет собой энергию, содержащуюся в системе и являющуюся функцией состояния. Однако дальше утверждается, что «знание тех видов энергии, которые составляют полную внутреннюю энергию вещества,... нас не интересует».

Между тем математическая запись первого начала термодинамики в форме, приведенной выше, может натолкнуть на неправильную мысль, что внутренняя энергия системы складывается из запаса тепла и работы в системе. Другая неправильная мысль [3] состоит в том, что поскольку и в правой и в левой частях уравнения первого начала должны стоять величины одинаковой размерности и измеряемые в одних и тех же единицах (что совершенно правильно), то и теплота и работа представляют собой какие-то виды энергии, в сумме составляющие внутреннюю энергию (что совершенно неправильно). Чтобы математическая запись первого

начала термодинамики привела нас к правильным выводам, необходимо несколько подробнее остановиться на понятии внутренней энергии. Если, как это делается, например, в химической термодинамике, рассматривать только неподвижные системы в отсутствие внешнего поля, то полная энергия системы равна внутренней энергии. В состав последней входят:

— кинетическая энергия поступательного, вращательного и колебательного движений молекул и атомов вещества;
— энергия междумолекулярных взаимодействий (взаимного притяжения и отталкивания молекул);
— энергия междуатомных внутримолекулярных взаимодействий — химическая энергия;
— энергия электронного возбуждения;
— внутриядерная (атомная) энергия;
— лучистая энергия, обеспечивающая установление теплового равновесия в системе;
— гравитационная энергия, т. е. энергия тяготения частиц вещества друг к другу.

Рассмотрение этого перечня показывает, что в составе внутренней энергии отсутствует какая бы то ни было специфически тепловая энергия. Иногда, правда, как это отмечалось, называют тепловой энергией энергию движения частиц вещества, т. е. ту энергию, которая в приведенном выше перечне стоит под пунктом 1. При этом обоснование для подобного определения понятия о теплоте состоит в предположении, что энергия, сообщаемая системе при подведении тепла, расходуется на увеличение кинетической энергии движения частиц. Однако в действительности нагревание вещества приводит не только к росту кинетической энергии движения частиц. Так, в зависимости от степени нагревания, подведение тепла к веществу вызывает изменение потенциальной энергии междумолекулярных взаимодействий (процессы плавления, испарения) и изменение потенциальной энергии внутримолекулярных взаимодействий, т. е. химической энергии (термическая диссоциация). Таким образом, было бы неправильно называть тепловой энергией прирост внутренней энергии, который обусловлен сообщением тепла системе, поскольку часто невозможно точно установить, каким образом этот прирост внутренней энергии распределяется между ее отдельными компонентами.

§ 3. Первое начало термодинамики. Обращаясь к уравнению первого начала термодинамики $dU = \delta Q + \delta A$, нужно учитывать, что δQ и δA не являются каким-то определенными частями внутренней энергии. Обе эти величины зависят от пути процесса, и поэтому было бы нелогично считать их входящими в состав внутренней энергии, изменение которой не зависит от пути процесса.

Таким образом, не существует какого-то особого вида тепловой энергии и не имеет смысла называть тепловой энергией прирост внутренней энергии, обусловленный нагреванием вещества.

Уравнение первого начала термодинамики показывает только, как изменяется (возрастает или уменьшается) внутренняя энергия. Увеличить внутреннюю энергию dU можно путем подведения к системе энергии извне в виде тепла (δQ) и в виде работы (δA). Уменьшить внутреннюю энергию можно путем отдачи энергии опять-таки в виде тепла или в виде работы. «Передача теплоты и совершение работы — это две формы движения материи, в результате которых и только благодаря которым изменяется внутренняя энергия системы» [4].

По нашему мнению, хорошую аналогию для разъяснения сущности внутренней энергии, теплоты и работы предложил американский термодинамик Каллен [5]. Примем, что количество воды в водоеме символизирует величину внутренней энергии системы. Поступать же вода в водоем (или

уходить из него) может двумя путями: 1) по трубам или же 2) с открытой поверхности (вследствие дождя или испарения). Пусть поступление воды с дождем символизирует увеличение внутренней энергии в процессе подвода тепла, а поступление воды по трубам — увеличение внутренней энергии в результате совершения работы над системой. В общем количестве воды, содержащейся в водоеме, нельзя отличить дождевую воду (хотя ее количество и может быть подсчитано), подобно тому, как в общем запасе внутренней энергии нельзя выделить ту часть внутренней энергии, которая была запасена в ходе теплопередачи (хотя количество энергии, переданной в виде тепла, может быть подсчитано). Дождевая вода не является какой-то особой водой, если отвлечься от некоторых особенностей ее состава. Равным образом, энергия, переданная системе в виде тепла, не является какой-то особой, специфической частью внутренней энергии, т. е. не является тепловой энергией. Энергия, переданная системе в виде тепла (как, впрочем, и в виде работы), как бы размешивается в общем запасе энергии, во внутренней энергии системы.

Теплота и работа как способы передачи энергии

§ 4. Формулировка К. А. Путилова. По Путилову, работа и теплота представляют собой, с точки зрения термодинамики, две единственно возможные формы передачи энергии от одного тела к другому [6—8]. Работа представляет собой макрофизическую форму передачи энергии, тогда как теплота есть совокупность микрофизических процессов. Эти две формы передачи энергии неравноценны, так как работа может быть непосредственно использована для пополнения запаса любого вида энергии, а теплота непосредственно, т. е. без промежуточного преобразования в работу, может быть направлена на пополнение запаса только внутренней энергии тела.

Наряду с определением теплоты и работы как способов передачи тепла Путилов дает еще определение понятий «количество работы» и «количество тепла», которые «являются мерами энергии, передаваемой в указанных формах, т. е. в форме работы или в форме тепла.

§ 5. Советские термодинамики принимают формулировку К. А. Путилова. Взгляды Путилова оказали сильное влияние на советских и на некоторых зарубежных термодинамиков. Во многих книгах определения понятий «теплота» и «работа» даются по Путилову.

Так, Ребиндер, редактировавший перевод на русский язык книги Льюиса и Рендалла «Химическая термодинамика» [9], в примечании к параграфу 23 пишет: «Строго говоря, теплоту не следует рассматривать как *форму энергии*, а скорее как *форму передачи энергии* в связи с тем, что теплота и работа не являются, в противоположность энергии, функциями состояния тела или системы, а зависят от пути перехода, связывающего начальное состояние с конечным, относясь, таким образом, *не к состоянию, а к процессу*».

В учебнике химической термодинамики М. Х. Карапетьянца [10] также отмечается что, «в отличие от энергии, теплота и работа не являются функциями состояния системы, так как они всегда связаны с передачей энергии. Поэтому теплота и работа могут быть отнесены только к процессу, а не к состоянию .... нельзя говорить о теплоте как о форме энергии (тепловая энергия), о запасе теплоты, о приращении теплоты тела и т. д.»

В большинстве советских учебников физики для вузов определение понятия теплоты дается правильное [11, 12].

Штрауф в своей книге «Курс физики» [13] пишет, что совершаемая системой работа и выделяемое ею тепло являются основными формами обмена энергией между различными системами: первую (работу) можно

охарактеризовать как макроскопическую, вторую (тепло) — как микроскопическую».

Подобные определения приводятся и в учебнике «Курс общей физики» Фриша и Тиморевой [14].

Третьяков в своей книге «Курс физики» [15] пишет: «Внутренняя энергия тела изменяется, когда над ним производится работа при его деформировании и когда само оно производит механическую работу, изменяя свою форму или объем». «Внутренняя энергия тела изменяется без совершения механической работы, когда тело соприкасается с другим телом, имеющим более высокую или более низкую температуру, чем данное».

Крестовников и Вигдорович [16] по этому поводу указывают, «Не следует думать, что тепло, работа и внутренняя энергия могут быть подвергнуты одинаковой оценке. Обладая способностью измеряться в одинаковых единицах, эти величины значительно отличаются друг от друга по своей физической сущности. Теплота и работа не являются формой энергии, они представляют собой лишь форму перехода энергии от одного тела к другому».

Базаров [17] пишет, что «возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам: с изменением внешних параметров системы и без изменения этих параметров. Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называется работой, второй способ — без изменения внешних параметров — теплотой, а сам процесс передачи — теплообменом. Количество энергии, переданное системой с изменением ее внешних параметров, также называется работой W (а не количеством работы), а количество энергии, переданное системе без изменения ее внешних параметров, — количеством теплоты Q».

Лаконично и точно определение, предлагаемое в книге Кудрявцева [4]: «Передача теплоты и совершение работы есть две формы движения материи, в результате которых и только благодаря которым изменяется внутренняя энергия системы».

Такой же точки зрения придерживаются Ландау и Лифшиц [18]: «Если тело теплоизолировано, то все изменение его энергии...называется произведенной над телом работой... В общем случае...., помимо работы, тело получает (или отдает) энергию и путем непосредственной передачи от других тел, не связанной с изменением внешних условий. Эта часть изменения энергии называется количеством ... тепла». «Другими словами, энергию тела нельзя делить на тепловую и механическую. Такое деление возможно лишь тогда, когда речь идет об изменении энергии».

Заслуживает также внимания мнение о системе изложения термодинамики по Путилову, высказанное Бачинским еще в 1937 г. [19]: «Система, разработанная К. Путиловым[1], представляет выдающееся достижение в данной области».

§ 6. Определение теплоты зарубежными термодинамиками как способа передачи энергии. В последнее время нередко встречается определение тепла как способа передачи энергии и у иностранных авторов. Так, Рид отмечает, что «тепло и работа не являются свойствами системы, а только способами передачи энергии системе» [20]. Каллен пишет: «Теплота, как и работа, является только формой передачи энергии. Как только энергия передана системе, в форме ли тепла или в форме работы, ее уже нельзя отличить от энергии, которая могла бы быть передана иным путем» [5]. Аналогично формулирует понятие о теплоте Денби (в переводах неправильно называемый Денбигом): «Способ передачи между телами, отличающийся от работы, называется теплом» [21].

---

[1] Имеются в виду его доклады о термодинамических потенциалах, о принципах максимальной и положительной работы и др.

В 1946 г. Людер опубликовал работу под названием «Семантика термодинамики» [22]. Подходя к понятию о теплоте и работе, он пишет: «Теплота и работа не являются свойствами системы. Теплота и работа не содержатся в системе, а наблюдаются только при переходе из одного состояния в другое по воздействию на окружающую среду».

По Леонарду [23], «теплота представляет собой механизм, посредством которого энергия передается через границу между системами под действием разности температур между обеими системами и в направлении более низкой температуры». И далее: «Мы установили, что температура является свойством, а теплота не является свойством. Поэтому правильно, когда говорят о температуре системы, но неправильно говорить о теплоте системы».

Очень яркое определение понятия теплоты дает Перрен, указывающий, что «выражения «работа» и «количество тепла» являются лишь своего рода удостоверениями о происхождении энергии» [24]. Другими словами, термины «теплота» и «работа» представляют собой указания на способ, посредством которого увеличилась или уменьшилась энергия системы.

§ 7. Возражения советских авторов против точки зрения К. А. Путилова. С момента публикации основных работ К. А. Путилова по этому вопросу неоднократно делались попытки реставрировать в термодинамике неправильный взгляд на теплоту как на особый вид энергии или, по крайней мере, отказаться от правильного взгляда на теплоту. Так, в 1946 г. в «Вестнике высшей школы» была напечатана рецензия Муравьева [25], из которой явствует, что точка зрения на теплоту как на энергию в переходе совершенно неизвестна и непонятна автору рецензии.

В том же «Вестнике высшей школы» в 1948 г. была напечатана другая рецензия, на этот раз Наумова [26], где настойчиво проводилась мысль, что система может не только получать энергию в виде теплоты, но может и содержать теплоту.

Рецензия проф. Наумова подверглась исчерпывающей критике в ответных статьях Горелика [27], Фриша и Тиморевой [28]. В частности, в статье Фриша и Тиморевой рассматривается вопрос: «Можно ли из общего запаса внутренней энергии тела dU выделить часть энергии, называемую «тепловой энергией», т. е. энергию беспорядочного движения частиц, из которых данное тело состоит?» Ответ на этот вопрос таков: энергию беспорядочного движения можно подсчитать и выделить из общего запаса внутренней энергии только в том случае, если имеется теория строения данного тела, которая позволяет подсчитать эту величину.

Новые возражения против взгляда на теплоту как на форму перехода энергии относятся к 1959 г., когда Млодзеевский утверждал, что количество теплоты есть «некоторая величина энергии или теплота — вид энергии [3]. Совершенно справедливо, что количество теплоты — это некоторая величина энергии. Именно это есть количество энергии, переданное системе или отданное системой в виде тепла. И это количество энергии соответственно изменило величину внутренней энергии системы: привело к ее возрастанию, если энергия подводилась, или же уменьшило ее, если энергия отводилась в виде тепла. Но совершенно ошибочно утверждать, что теплота есть вид энергии, поскольку теплота не может рассматриваться как компонент энергии системы, ее внутренней энергии.

Далее, рассматривая уравнение первого начала в форме $Q = \Delta U + A$, Млодзеевский толкует его следующим образом: Q есть изменение энергии источника тепла, A — изменение энергии тел, над которыми совершается работа, и только величина ΔU относится собственно к системе. Как нам представляется, такая трактовка по существу не отличается от утверждения, что изменение внутренней энергии системы возможно за счет отдачи или восприятия энергии в виде теплоты или же в виде работы.

Наконец, переходя к уравнению $dU = TdS - pdv$, Млодзеевский пишет, что изменение энергии dU не может быть равно сумме двух «не энергий». Это, конечно, верно, но только читать последнее уравнение следует так: изменение внутренней энергии системы равно количеству энергии, отданному или воспринятому в виде теплоты, плюс количество энергии, отданное или воспринятое системой в виде работы.

И, наконец, только недоразумением можно назвать трактовку теплоты как вида энергии в книге Ноздрева [29]. В. Ф. Ноздрев поддерживал тезис, что понятие тепловая энергия и энергия молекулярного движения эквивалентны. Бесплодность такого утверждения уже была показана выше. Повторяя аргументацию Млодзеевского, Ноздрев пишет, что теплота Q и работа W «описывают изменение энергии не системы, а внешних тел». Но совершенно очевидно, что на сколько изменяется энергия внешних тел, на столько же изменяется и энергия системы, но только в другую сторону [1].

По-видимому, Ноздревым инспирирована и статья Грехнева [30]. Грехнев ставит знак равенства между энергией молекулярного движения и тепловой энергией. Этот взгляд на теплоту уже был рассмотрен выше.

Таким образом, можно было бы сказать, что возражения против взгляда на теплоту как на способ перехода энергии основаны на недостаточно отчетливом представлении о составе внутренней энергии, а также на неправильном предвзятом мнении, что энергия, сообщенная системе в виде тепла, запасается в системе в виде энергии молекулярного движения. Это последнее, вообще говоря, может быть и правильным в некоторых случаях, например применительно к идеальным газам.

В статье Кватадзе [31] проявляется удивительное непонимание существа дискуссии о теплоте. Так, Кватадзе пишет: «После того как теплородная теория была отвергнута и теплота была истолкована как одна из форм движения материи, в выражениях «получения» и «передачи» теплоты подразумевается не получение и передача теплорода, а получение и отдача теплового движения». Но если тепловое движение, по Кватадзе, есть только новое название теплорода, то тепловое движение и теплота утрачивают свою специфическую особенность — зависимость от пути — и переходят в разряд функций состояния, что противоречит опыту.

Еще более курьезно толкование, по Кватадзе, уравнения первого начала термодинамики $dQ + dA = dU$. Кватадзе пишет о «противниках материалистического понимания природы теплоты», утверждающих, что, «поскольку dU — полный дифференциал, значит, это есть энергия, а dQ и dA не являются полными дифференциалами, следовательно, они не являются видами энергии», как о людях, не замечающих, что такое утверждение противоречит закону сохранения энергии. И далее: «Именно поэтому на 1-й республиканской научно-методической конференции... сторонники антиматериалистического толкования природы теплоты ничего не могли ответить проф. В. Ф. Ноздреву, когда он вышеуказанную формулу для частного случая написал в следующем виде: $dQ = dU$ и задал вопрос, если dU — прирост внутренней энергии, то откуда произошло приращение энергии, если Q не является энергией?»

По-видимому, сторонники «антиматериалистического толкования природы теплоты» на этой конференции находилась на одном уровне развития с противниками такого толкования.

§ 8. Определение понятия «теплота» в методических руководствах. Рассмотренные выше немногочисленные возражения против трактовки теплоты как формы перехода энергии в целом имеют случайный характер и не представляют собой какого-либо научного течения. В преобладаю-

[1] Во втором издании «Курса термодинамики» (1967 г.) В. Ф. Ноздрев дает корректное определение понятия теплоты. В предисловии он пишет, что из второй главы исключен весь материал, относящийся к понятию тепловой энергии (*Прим. ред.*).

щем большинстве советские специалисты-термодинамики, физики и химики, — признают, что специфической тепловой энергии не существует. Отрадно, что эта точка зрения разделяется и методистами-физиками [32, 33].

Из других методических пособий, в которых рассматривается понятие «теплота», следует отметить брошюру Бергера «Формирование основных понятий теплоты в курсе физики» [34], опубликованную в 1959 г., а также книгу Блудова, Минченкова, Перышкина и Ушакова «Преподавание физики», вышедшую в 1960 г. [35]. В брошюре Бергера дается подробный критический обзор того, каким образом в различных учебниках физики (школьных и вузовских) формулируется понятие о теплоте. Что касается книги «Преподавание физики», то в ней авторы по какой-то причине уклоняются от дачи «окончательных рекомендаций», касающихся теплоты, хотя и правильно формулируют понятие «теплота». Расплывчато формулируется понятие «теплота» в книге Карякина, Быстрова и Киреева [36]. В ней наряду с правильными, даются и неправильные определения. Так, например, в книге правильно говорится, что «теплотой называется процесс перехода энергии от одного тела к другому посредством теплообмена». Но вслед за этим дается и неправильное определение, что теплотой также «называется хаотическое движение атомов и молекул, составляющих макроскопически неподвижное тело».

Далее следуют «уточнения». Оказывается, что «внутренняя энергия тела складывается из энергии хаотического движения (тепловой) и энергии взаимодействия молекул — потенциальной энергии». В свою очередь, по данным этих трех авторов, «тепловая энергия складывается из энергии хаотического поступательного движения молекул, из энергии вращения молекул, а также из энергии колебания атомов в молекуле и частиц в твердом теле». Однако, «уточняют» тут же авторы, «слово «теплота» употребляется также для обозначения той части потенциальной энергии взаимодействия, которая переходит в энергию хаотического движения частиц тела, приводит к изменению агрегатного состояния или перестройке его кристаллической решетки». Чтобы быть последовательным, надо было бы еще сказать и о той части химической энергии взаимодействия частей молекулы или атомов, которая переходит в энергию хаотического движения при частичной термической диссоциации вещества. Как видно, при определении теплоты как энергии хаотического движения затрагиваются многие составляющие внутренней энергии, а отчетливости такое определение не достигает. Приходится вводить дополнительные пояснения.

Теплота и работа как энергия в процессе перехода

Некоторые термодинамики, отдавая себе отчет в том, что теплота не является функцией состояния и что в то же время количество тепла представляет собой энергию, считают возможным определять теплоту как особый вид энергии, связанный с самим процессом передачи энергии, а не с состоянием системы. Такой взгляд распространен среди некоторых иностранных термодинамиков. Так, Эллис и Херлин пишут: «Теплота, подобно работе, представляет собой энергию в переходе» [37]. Отчетливая формулировка приводится у Доджа [38]: «Теплота есть форма энергии в состоянии перехода. Теплота есть часть энергии, которая передается хаотически».

Подробно рассмотрен этот вопрос в курсе термодинамики Эмзвайлера, где отмечается, что одни формы энергии могут быть запасены и сохраняться в системе, а также могут расходоваться или пополняться [39]. Другие формы энергии — теплота и механическая работа — проявляются только как энергия в переходе. Здесь, как и в некоторых других приведенных

ниже трактовках, сочетается правильное с неправильным. Так, в «Курсе термодинамики», написанном Ферзом, говорится: «Мы будем применять слово «теплота», подразумевая энергию в переходе, движущуюся от одного тела или системы к другому телу или системе вследствие существования между ними разности температур.... Теплота, подобно работе, есть энергия в переходе. Теплота есть нечто, перемещающееся через границу в систему под действием потенциала, который мы называем температурой. Теплота, поступающая в систему, может вызвать увеличение внутренней энергии системы или может быть превращена в работу, но после того, как она вошла в систему, она уже перестает быть теплотой» [40]. В двух своих книгах Глесстон приводит близкие формулировки. Первая формулировка: «В процессе изменения энергии система может приобретать или терять энергию в форме работы или в форме тепла» [41]. Вторая формулировка: «Теплота есть энергия в переходе. Это есть форма, в которой энергия переходит от одного тела к другому....» [42]. По Гуггенгейму, теплота есть передача энергии под действием разности температур [43]. В курсе термодинамики Хокинза подчеркивается, что «энергию в переходе надо четко отличать от различных форм запасенной энергии... теплоту надо определять как энергию в переходе, вызванную наличием разности температур....» [44]. Мак Дугел отмечает, что, «строго говоря, только в момент перехода от системы А к системе В переходящая энергия называется теплом» [45]. Оберт в своей книге, специально посвященной определению термодинамических понятий, дает следующую формулировку: «Теплота есть энергия, переданная без переноса массы под действием разности температур» [46].

Известный бельгийский термодинамик Пригожин также придерживается аналогичной точки зрения и пишет, что «закрытые системы обмениваются энергией в виде тепла или работы» [47].

Автор распространенного в Испании учебника по термодинамике и статистической механике Паласиос подчеркивает, что «нет смысла говорить о работе и о теплоте в системе. И та и другая величина существуют только при переходе энергии, пока происходит процесс, и представляют собой величины, характеризующие процесс, но не систему» [48].

Сирз в «Курсе термодинамики» отмечает, что «термины «теплота» и «работа» применяются только в связи с переходом энергии» [49]. В книге Ширеби указывается, что в теле не бывает запаса тепла и что «теплота есть переход внутренней энергии от одного вещества к другому под действием разности температур» [50]. Хотя первая глава книги Слейтера называется «Теплота как вид движения», в основном тексте этой книги дается следующая правильная формулировка: «Теплота и механическая работа относятся только к энергии в процессе перехода» [51]. Отчетливо излагается эта точка зрения в курсе химической термодинамики Смита и Ван Гесса: «В термодинамическом смысле теплота никогда не считается запасенной в теле. Подобно работе, она существует только как энергия в переходе от одного тела к другому или от системы к среде... Когда энергия в форме тепла сообщается телу, то она запасается не в виде тепла, а в виде кинетической и потенциальной энергии атомов и молекул, образующих тело» [52]. Теплота рассматривается как энергия в переходе также в книгах Стейнера [53], Ван Вайлена [54], Вебера и Мейсснера (несмотря на то, что в этой же самой книге Вебер и Мейсснер высказывают и другое мнение) [55] и Земанского [56].

То обстоятельство, что теплота может рассматриваться как энергия в переходе, отчетливо представлял себе Тэйт [57].

В Советском Союзе подобная точка зрения высказывалась несколькими авторами. По Герасимову, «тепло и работа являются видами энергии, отличными от всех других и связанными не с состояниями тела, а только с изменениями тел — процессами» [58].

Определение теплоты и (работы) как способа передачи энергии и как энергии в переходе по существу одинаковы. Оба определения относятся к процессу перехода энергии от одной системы к другой и подчеркивают, что понятие «теплота» характеризует не состояние системы, а процесс изменения состояния системы. Оба определения взаимно дополняют друг друга и облегчают понимание сущности теплоты. Одновременно они способствуют устранению неправильного взгляда на теплоту как на вид энергии, который якобы может быть запасен в системе.

В пользу взгляда, согласно которому теплота представляет собой вид энергии, тепловую энергию, некоторые термодинамики, в частности Млодзеевский, приводят тот довод, что количество теплоты измеряется, как и энергия, в единицах энергии. Но это так и должно быть. Энергия, запасенная в одной системе, энергия, передаваемая от одной системы к другой, и энергия, переданная к другой системе, — все они должны измеряться в одних и тех же единицах, но только не как какой-то особый вид энергии, например не «тепловая» энергия, а только как энергия в переходе. В виде теплоты энергия может передаваться от системы к системе, и естественно, что количество энергии, переданной в виде тепла, и измеряется в единицах энергии.

Совпадение сущности трактовок теплоты как способа перехода энергии и как энергии в переходе видно, например, из цитаты, заимствованной из статьи Уолшоу [59], в которой отмечается, что «воздействиями, оказываемыми на окружающую среду за пределами системы, могут быть только «работа» или «теплота». Оба эти воздействия связаны с передачей энергии и имеют значение, когда относятся к границам системы или к некоторой контрольной поверхности. Поскольку теплота, нагревание или теплопередача (Q) представляют собой процесс, именно энергию в переходе, обусловленную разностью температур, то теплота не есть нечто, чем может обладать система или вещество.

Как Q, так и W преходящи и перестают существовать, как только закончатся процессы теплопередачи и работы. Поскольку они зависят от того, каким образом проводятся процессы, они не являются свойствами вещества, но они изменяют внутреннюю энергию U, которая представляет собой свойство макроскопического равновесного состояния, так как интеграл $\int_1^2 (\delta Q - \delta W)$ не зависит от пути процесса и всегда равен $U_2 - U_1$». И далее: «теплота» и «работа» являются способами или процессами передачи энергии».

II. ТЕПЛОТА КАК ОСОБЫЙ ВИД ЭНЕРГИИ

§ 1. Тепловая энергия. Многие, в том числе и весьма известные, ученые, не вдаваясь, по-видимому, в существо дела, определяют теплоту как одну из форм энергии, — как тепловую энергию. Так, Ферми пишет: «Теплота есть форма энергии» [60]. Гуггенгейм в книге, вышедшей в русском переводе в 1941 г., пользуется термином «тепловая энергия» [61]. Гиншельвуд дает несколько уклончивую формулировку: «Тепло считают за форму энергии» [62]. Американский термодинамик Кинан, посвятивший специальную главу своей книги формулировкам понятий термодинамики, указывает, что «энергия — общий термин, включающий теплоту, работу и внутреннюю энергию» [63]. Партингтон в своем известном труде [64], перечисляя различные виды энергии, упоминает и тепловую энергию. Сирз, прекрасный методист, утверждает, что «теплота есть форма энергии» [65]. Россини, представитель термодинамиков-экспериментаторов, также пользуется термином «тепловая энергия» [66, стр. 28, 36].

Из советских физиков, привыкших говорить о теплоте как особой форме энергии, можно указать на Иоффе. В третьем издании «Курса физики» Иоффе даже назвал вторую главу тома «Свойства тепловой энергии» [67] [1].

Определение теплоты как вида энергии или просто как тепловой энергии дается без особых мотивировок также в книгах других авторов [68—85]. Следует, однако, отметить, что в некоторых из этих книг содержатся высказывания, указывающие на понимание существа теплоты.

Действительно, иногда термин «тепловая энергия» применяется по традиции, по привычке, хотя авторам, пользующимся таким термином, и понятна действительная сущность теплоты как формы передачи энергии или как энергии в переходе.

По-видимому, такое же традиционное понимание «тепловой энергии» как некоторой, притом весьма неопределенной, доли внутренней энергии, мы встречаем в наименовании проблемы «непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую».

§ 2. Попытки обоснования существования тепловой энергии. Наряду с немотивированными формулировками, характеризующими теплоту как форму энергии, встречаются и формулировки, сопровождаемые кажущимися доказательствами этого положения. Так, многие авторы, в качестве доказательства положения, что теплота есть форма энергии, принимают тот факт, что теплота может быть превращена в энергию и, наоборот, энергия может быть превращена в теплоту. Такое соображение не представляется, однако, глубоким, поскольку количества тепла и работы представляют собой количества энергии, передаваемые от одного тела к другому. Это, конечно, не значит, что их можно трактовать как какие-то особые виды энергии, содержащиеся в теле. Французский термодинамик Доде в своем курсе термодинамики, весьма интересном с философской точки зрения, утверждает следующее: «Чтобы доказать, что теплота есть форма энергии, нужно провести и обратное превращение теплоты в работу» [86]. Глесстон считает, что «теплота должна рассматриваться как форма энергии, поскольку большая часть форм работы может быть легко превращена в теплоту, а теплота, по крайней мере частично, может быть превращена в работу» [42]. По Линдсею, «первый закон термодинамики содержит допущение, что теплота есть форма энергии...» [87]. В своем «Курсе химической термодинамики» Партингтон отмечает: «Простейшее объяснение результатов Джоуля состоит в том, что теплота и работа суть различные формы энергии» [88], подразумевая, вероятно, передаваемую энергию. В книге Робертса и Миллера, весьма популярной в Англии, утверждается, что теплота есть энергия, поскольку уравнение первого начала термодинамики можно написать в форме $Q = U_2 - U_1 - W$ [89]. Количество тепла, конечно, есть энергия, сообщаемая телу. С аналогичными недомолвками трактуется этот вопрос в книгах Вебера и Мейсснера [55] и Поля [90].

Упоминание о теплоте как об одной из форм энергии встречается в ряде книг, вышедших и в самое последнее время. Роджерс в статье под названием «Новый подход к преподаванию теплоты» [91] дает «новое» определение теплоты как формы энергии. В ряде определений наблюдается путаница: они содержат правильные, а частично и неправильные утверждения. Так, несколько неожиданно во вполне современной книге по термодинамике Кэрквуда и Оппенгейма встречается следующая формулировка: «Первый закон термодинамики выражает тот факт, что работа и теплота являются различными аспектами одной и той же физической величины.... Вследствие их взаимной превращаемости и общим характерным чертам можно применять общий термин «энергия» и к теплоте и к работе» [92]. Однако в дальнейших уточнениях терминов «теплота» и «работа» содер-

---

[1] См. также статью Млодзеевского [3].

жатся правильные определения: «С макроскопической точки зрения теплота представляет собой энергию, обмениваемую системами, находящимися в тепловом контакте, вследствие разности температур...» И далее: «Работа является энергией, переданной системе в результате перемещения ее частей под действием внешних сил. В случае работы расширения работа совершается, когда объем системы претерпевает направленное макроскопическое изменение. Теплоту же можно рассматривать как энергию, передаваемую хаотическими микроскопическими броуновскими перемещениями (частичек) поверхности системы». Аналогично и в книге Хэмилла и Уильямса сперва говорится, что «теплота может быть определена как та форма энергии, которой обмениваются система и окружающая ее среда под действием разности температур между ними». Такая формулировка приемлема в той мере, в какой можно ее свести к определению теплоты как энергии в переходе, и неприемлема в той мере, в какой теплота рассматривается как форма энергии. Но несколько ранее в этой же книге указывается, что «энергия может проявляться в нескольких формах: в виде света, теплоты, работы, электрической энергии и т. д.» [93]. Это уже чистая путаница.

Поскольку с понятием энергии связано представление о некоторой функции состояния, то и с понятием «тепловая энергия» большей частью ассоциируется представление о некотором запасе тепла в системе, хотя из всего сказанного выше должно быть ясно, что система может быть охарактеризована запасом внутренней энергии, но никак не запасом несуществующей тепловой энергии. Любопытно, что это ясное положение понятно далеко не всем лицам, занимающимся термодинамикой. Так, Грехнев утверждает, что, принимая теплоту за способ передачи энергии, мы тем самым создаем теплоту как бы из ничего в процессе теплопередачи [30]. Может быть, действительно, для более отчетливого понимания стоило бы подчеркивать, что теплопередача не есть буквально передача тепла — это передача внутренней энергии. Теплопередача есть одна из двух возможных форм передачи внутренней энергии. То обстоятельство, что тела не обладают запасом теплоты, отмечает, например, Каллен [5].

III. ПРОЧИЕ ТРАКТОВКИ ПОНЯТИЯ «ТЕПЛОТА»

§ 1. Теплота как энергия молекулярного движения. Немногие термодинамики придерживаются определения, согласно которому теплота представляет собой энергию молекулярного движения. Это определение строго справедливо только по отношению к идеальным газам, что, впрочем, почти всегда и подразумевается. По Астону и Фрицу, «если система получает тепло при постоянном объеме, то тепло идет на увеличение средней энергии молекул [69, стр. 440] при известных условиях. Гиншельвуд, рассматривая значение опытов Джоуля, приходит к выводу, что неизбежно отождествлять теплоту с невидимым хаотическим движением молекул [94]. Холлек прямо пишет: «Теплота представляет собой энергию находящихся в движении атомов и молекул» [95]. Смит, комментируя работы Джоуля, утверждает, что «теплота есть молекулярное движение, вызванное работой» [85]. В книге Вебера и Мейсснера отмечается, что в «течение более столетия широко обсуждалась природа теплоты, и первые ученые исследователи неоднократно высказывали догадку, что теплота представляет собой форму молекулярного и атомного движения. В более позднее время эта догадка была блестяще подтверждена» [55].

Барроу считает, что полная энергия системы складывается из энергии, которой обладает система в наинизшем дозволенном квантовом состоянии (энергия нулевой точки), и из избыточной энергии, которую он называет термической, обусловленной заполнением более высоко расположенных

квантовых уровней. Название «термическая энергия» мотивируется тем, что в соответствии с законом распределения Больцмана заполнение более высоких энергетических квантовых уровней зависит от температуры системы. Термическая (тепловая) энергия включает, по Барроу, электронную, колебательную, вращательную и поступательную энергии. Сам Борроу указывает, однако, что это определение относится прежде всего к системам, состоящим из газообразных веществ, и что в случае жидкостей и твердых тел положение сильно усложняется [96].

В книге Кричевского правильно отмечается [97], что «теплота, как и работа, не является свойством системы. Поэтому о теплоте, как и о работе, можно говорить только в связи с процессом и во время процесса, который совершает система, но не в связи с ее состоянием». И далее: «Работа и теплота являются количественными мерами передачи движения (энергии) нашей системе от других систем (или другим системам от нашей системы)».

Однако несколько ниже Кричевский вводит понятие тепловой (термической) энергии, отождествляя ее с кинетической энергией движения молекул. Величиной тепловой энергии будто бы определяется температура тела и наоборот. И будто бы нужно только помнить, что количество тепловой энергии однозначно не связано с количеством энергии, полученным системой или отданным системой в виде тепла.

Критика точки зрения на теплоту, как на энергию молекулярного движения частиц вещества, была дана Путиловым в цитированных выше работах [6—8]. Путилов совершенно справедливо отмечал, что, помимо энергии молекулярного движения, необходимо учитывать и энергию молекулярного взаимодействия. Нельзя также забывать, что в общем случае подводимая к системе теплота может еще расходоваться на совершение работы.

§ 2. Техническая термодинамика — источник трактовки теплоты как энергии молекулярного движения. Происхождение взгляда на теплоту как на энергию молекулярного движения связано, в первую очередь, с развитием технической термодинамики. Во всех тепловых двигателях используются в качестве рабочего вещества газы, и если эти газы рассматривать как идеальные, что, впрочем, в большинстве случаев далеко от истины, то правильно и естественно считать их внутреннюю энергию состоящей из энергии молекулярного движения. Тогда теплота, сообщаемая системе при постоянном объеме, будет затрачиваться на увеличение энергии молекулярного движения. Но как только станет необходимо учитывать отклонения газов от идеального состояния, то надо помнить, что по крайней мере часть энергии, подводимой в виде теплоты, будет расходоваться на преодоление потенциальной энергии междумолекулярных взаимодействий, а при очень высоких температурах — и на преодоление внутримолекулярной энергии химических взаимодействий, что проявляется в термической диссоциации газа. Тем более эти замечания будут относиться к системам, состоящим из конденсированных фаз.

Поэтому в известной мере понятно, что авторы технической термодинамики часто трактуют энергию движения частиц газа как «тепловую» энергию. Так, Литвин в своем курсе технической термодинамики пишет: «Молекулы газообразного тела находятся в непрерывном хаотическом движении; при этом они то сближаются, то удаляются друг от друга, постоянно сталкиваясь между собой. Это движение и составляет сущность тепловой энергии» [98]. Несколько далее он дает следующее определение: «Тепловой энергией называют энергию неупорядоченно движущихся микротел». Однако автор отчетливо понимает различие между внутренней энергией, с одной стороны, и теплотой и работой — с другой. Это явствует, например, из следующей цитаты: «Из рассмотрения двух понятий — внутренней энергии и теплоты — видно, что первое всегда отно-

сится с определенному состоянию тела, в то время как второе относится к процессу, через который тело проходит, изменяясь от одного состояния до другого». И далее: «... Совершенно недопустимо заменять понятие «внутренняя энергия» понятием «тепло» и говорить, например, о «содержании» (или запасе) тепла в теле».

Такая трактовка реально сводится к тому, что тепловой энергией называется внутренняя энергия системы, состоящей из идеального газа. И действительно, Литвин пишет, что «в физической и химической литературе широко пользуются понятием «тепловая энергия», причем его относят как к энергии, которой тело обладает в данном состоянии, так и к энергии, подведенной к телу в каком-либо процессе...»

Аналогичной точки зрения придерживается Сушков: «Согласно представлениям молекулярно-кинетической теории, тепловая энергия представляет собой кинетическую и потенциальную энергию молекул, атомов и других элементарных частиц». Ниже, рассматривая внутреннюю энергию как сумму кинетической энергии частиц газа и потенциальной энергии взаимодействия этих частиц, Сушков пишет, что эта сумма представляет собой «внутреннюю (тепловую) энергию тела» [99]. Таким образом, здесь в состав тепловой энергии, помимо кинетической, включается и потенциальная энергия взаимодействия частиц. Как отмечалось, подобный подход неправилен, так как полная энергия системы, по определению, представляет собой внутреннюю энергию, если отвлечься, как это обычно и делается при решении задач химической термодинамики, от внешней энергии системы. Нет никакой надобности переименовывать внутреннюю энергию в тепловую энергию. Впрочем, для многих авторов курсов технической термодинамики это вполне ясно. Так, в курсах технической термодинамики Вукаловича и Новикова [100], Ястржембского [101], Чечеткина [102] теплота трактуется как одна из двух возможных форм передачи энергии, в полном соответствии во взглядами Путилова.

В ряде случаев сущность проблемы теплоты правильно рассматривается термодинамиками, даже если они пользуются не вполне четкой терминологией. В этом отношении показателен курс технической термодинамики Жуковского [103], в котором отмечается: «Не следует говорить, что «работа и теплота являются формами энергии». Работа... служит мерой воздействия одних тел на другие. Разумеется, эти воздействия представляют собой акты превращения энергии в системе взаимодействующих тел. Однако работа — количественная мера изменения формы движения — не тождественна самой первообразной форме движения, присущей материи независимо от того, производится или не производится работа.

В связи со сказанным нужно предостеречь от смешения понятий количества теплоты в термодинамике и «тепловой энергии» в молекулярной физике. Под тепловой энергией в физике обычно понимают энергию теплового движения молекул. Только в самых простых и частных случаях количество отдаваемой телом теплоты равно убыли энергии теплового движения молекул. Это, например, имеет место для идеального газа, если его объем остается постоянным. Однако в общем случае фигурирующее в термодинамике количество теплоты передается от одного тела к другому в связи с изменением не одной только энергии теплового молекулярного движения, а также благодаря превращениям иных составляющих запаса энергии (в процессах изменения агрегатного состояния, теплопередачи путем излучения и т. п.), причем выделение макрофизическими методами «тепловой энергии» из общего запаса энергии представляет, как правило, непреодолимые трудности...» И несколько далее: «Отдавая себе полный отчет в том, сколь важна была в свое время демонстрация молекулярно-кинетической природы теплоты на примере идеальных газов, нам остается только указать, что в наши дни отождествление количества передаваемой теплоты с энергией теплового движения (тепловой энергией) не только

лишено точного смысла, но и приводит к пагубной путанице в самых основах термодинамики».

§ 3. Теплота как вид работы. Теплота есть вид работы. В книге Вандер-Ваальса и Констамма упоминается, что теплота есть «своего рода работа, нечто механическое, вид живой силы, хотя, конечно, невидимых движений» [104]. Семенченко, характеризуя величины, входящие в уравнение первого начала термодинамики и в выражение объединенных первого и второго начал, подчеркивает, что они представляют собой обобщенные работы, к которым следует отнести и «термическую работу» [105]. По Самойловичу, тепло, сообщенное системе, является микроскопической работой, совершенной над системой [106]. Эта точка зрения разделяется также Жуковским [103], который пишет, что «в качестве количественной меры теплопередачи следовало бы ввести понятие о тепловой работе, подобно тому, как это делается применительно ко всем прочим видам внешних воздействий» (стр. 32). И несколько далее: «Не следует говорить, что «работа и теплота являются формами энергии». Работа, как и теплота, представляющая собой разновидность работы, служит мерой воздействия одних тел на другие» (стр. 36 и сл.).

Толкование понятия теплоты как своего рода работы, возможно, придает стройность изложению термодинамики и, во всяком случае, не вызывает принципиальных возражений. Однако, с нашей точки зрения, предпочтительнее трактовать теплоту как форму передачи энергии, поскольку таким путем легче уяснить сущность этой проблемы.

§ 4. Различные другие определения понятия «теплота». Встречаются еще и некоторые другие определения понятия «теплота», помимо указанных выше. Так, Кинан пишет неопределенно, что «теплота это то, что переходит от одной системы к другой при более низкой температуре в результате температурной разности, когда обе системы приведены в соприкосновение» [63]. Земанский (наряду с другими определениями) пишет, что с калориметрической точки зрения теплота есть «то, что переходит между системой и средой в результате наличия разности температур» [56, стр. 57]. Подобные определения малосодержательны.

Леонтович отмечает, что понятие «тепловая энергия не имеет точного физического смысла» [107]. Однако такое негативное определение в дальнейшем разъясняется совершенно правильно, и дополнительно приводится интересное замечание о влиянии температуры на величину диаметра вращающегося тела, а следовательно, и на величину его кинетической энергии. По Эпштейну, «теплота — величина, не меняющаяся в процессе теплопроводности» [108]. Пиппард полагает целесообразным определить понятие «теплота» при помощи уравнения $\Delta U = W + Q$ как меру неадиабатичности процесса [109]. Раковский считает малосущественным вопрос о том, является ли теплота особым видом энергии или нет, поскольку результаты термодинамики не изменяются от строгого разграничения этих понятий [110].

Особняком стоит определение понятия «теплота», предлагаемое Брёнстедом [111]. Мы не будем рассматривать его определение, так как оно относится к системе термодинамики, разрабатывавшейся Бренстедом в течение ряда лет и заслуживающей специального изложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Существует две категории компонентов внутренней энергии: кинетическая энергия движения частиц вещества и потенциальная энергия взаимодействия частиц вещества.

2. Поглощение тепла веществом, а также и отдача тепла веществом сопровождаются в общем случае изменением запаса внутренней энергии

обеих указанных категорий. Поэтому нельзя отождествлять кинетическую энергию движения частиц с тепловой энергией, как это делают некоторые термодинамики.

3. Вообще в составе внутренней энергии отсутствует какая-либо группа компонентов, которую имело бы смысл именовать тепловой энергией.

4. Теплота и работа не являются видами энергии, которая может быть запасена. Теплота и работа представляют собой формы, в виде которых энергия может быть воспринята (получена) системой или, наоборот, отдана системой.

5. Теплота, как и работа, является энергией в переходе от системы к окружающей среде или от окружающей среды к системе.

6. Определения теплоты и работы как энергии в переходе или как форм, в виде которых энергия может поступать в систему или отдаваться системой, в сущности совпадают.

7. Таким образом, следует различать энергию, которая может быть запасена в системе, и энергию, которая проявляется в момент перехода от одной системы к другой.

8. Главнейшей особенностью энергии, запасаемой в системе, является то, что она представляет собой функцию состояния.

9. Энергия в переходе обладает всеми атрибутами запасенной энергии, кроме одного: она не является функцией состояния. Поэтому теплота и работа зависят от пути превращения системы, но не являются функциями состояния подобно энергии, например подобно внутренней энергии.

10. Следовательно, существуют две формы передачи энергии: работа (макрофизическая форма) и теплота (микрофизическая форма).

11. Эти две формы эквивалентны в том смысле, что обе они измеряются в единицах энергии (или работы) и одновременно они термодинамически неравноценны в рамках, определяемых вторым началом термодинамики.

12. Рассмотрение состава внутренней энергии непосредственно подводит к правильному представлению о сущности теплоты и работы.

13. Толкование теплоты как формы передачи энергии или как энергии в переходе является в настоящее время общепринятым. Те авторы, которые еще продолжают применять термин «тепловая энергия», в своем преобладающем большинстве делают это по привычке, а не по убеждению.

14. Необходимо продолжать вести пропаганду правильной трактовки теплоты, особенно стремясь к правильным формулировкам этого понятия в учебниках и учебных пособиях.

Литература

1. *Ch. Briot.* Lehrbuch der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig, Verl. L. Voss, 1871, S. 40.
2. *G. N. Lewis, M. Randall.* Thermodynamics. Revised by Pitzer K. S. and Brewer L., 2nd ed. N. Y., McGram-Hill Book Co., 1961, p. 30.
3. *А. Б. Млодзеевский.* Теплота и энергия.— Изв. ВУЗов, № 1, 1959, стр. 164.
4. *Б. Б. Кудрявцев.* Курс физики. Теплота и молекулярная физика. М., Учпедгиз, 1960, стр. 171.
5. *H. B. Callen.* Thermodynamics. An Introduction to the Physical Theories of Equilibrium. Thermostatics and Irreversible Thermodynamics. N. Y., J. Wiley and Sons Inc., 1960, p. 19.
6. *К. А. Путилов.* Уточнение некоторых основных понятий термодинамики. Сообщение I.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1937, № 4, стр. 701.
7. *К. А. Путилов.* Лекции по термодинамике. М., Изд-во Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1939.
8. *К. А. Путилов.* Курс физики. Т. 1. М., Гостехтеоретиздат, 1954, стр. 600.
9. *Льюис, Рендалл.* Химическая термодинамика. М., ОНТИ, Химтеорет, 1936, стр. 37.
10. *М. Х. Карапетьянц.* Химическая термодинамика. Изд. 2. М., Госхимиздат, 1953, стр. 33.
11. *Н. В. Кашин.* Курс физики. Т. 1. М., «Высшая школа», 1961, стр. 278.

12. *Б. М. Яворский, А. А. Детлаф, Л. Б. Милковская, Г. П. Сергеев.* Курс лекций по физике. Т. 1. Механика, молекулярная физика и термодинамика. М., «Советская наука», 1958, стр. 115.
13. *Е. А. Штрауф.* Курс физики для высших технических учебных заведений. Т. 1. Физические основы механики, термодинамики и молекулярной физики. Л., Судпромгиз, 1960, стр. 172.
14. *С. Э. Фриш, А. В. Тиморева.* Курс общей физики. Т. 1. Изд. 3. М., Техтеоретиздат, 1951, стр. 310.
15. *Н. П. Третьяков.* Курс физики. М., Учпедгиз, 1952, стр. 358.
16. *А. Н. Крестовников, В. Н. Вигдорович.* Химическая термодинамика. М., Металлургиздат, 1961, стр. 19.
17. *И. П. Базаров.* Термодинамика. М., Физматгиз, 1961, стр. 23.
18. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Изд. 2. М., «Наука», 1964, стр. 62.
19. *А. И. Бачинский.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1937, № 4, 622 (вступ. замечание к статье К. А. Путилова).
20. *Ch. E. Reid* Principles of Chemical Thermodynamics. N. Y. Reinhold, 1960, p. 12.
21. *K. Denbigh.* The Principles of Chemical Equilibrium. Cambridge, Univ. Press, 1955, p. 18.
22. *W. F. Luder.* The Semantics of Thermodynamics. Part 1.— J. Chem. Educat., 1946, v. 23, № 2, p. 54.
23. *C. M. Leonard.* Fundamentals of Thermodynamics. Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., 1958, p. 4, 10.
24. *J. Simon.* Bull. de l'Union des physiciens. 1953, v. 47, № 410, p. 368.
25. *А. Г. Муравьев.* Вестн. Высшей школы, 1945, № 2, 55.
26. *А. Наумов.* Вестн. Высшей школы, 1948, № 8, стр. 56.
27. *Г. С. Горелик.* Вестн. Высшей школы, 1949, № 1, стр. 21.
28. *С. Э. Фриш, А. В. Тиморева.* Вестн. Высшей школы, 1949, № 1, стр. 19.
29. *В. Ф. Ноздрев.* Курс термодинамики. М., «Высшая школа», 1961, стр. 45.
30. *В. А. Грехнев.* Уч. зап. Моск. обл. педаг. ин-та им. Н. К. Крупской, 1960, т. 92, вып. 4, стр. 255.
31. *К. Г. Кватадзе.* Уч. зап. Моск. обл. педаг. ин-та им. Н. К. Крупской, 1962,т. 119, Физика, вып. 6, стр. 61.
32. *Я. М. Гельфер.* Закон сохранения и превращения энергии. М., Учпедгиз, 1958.
33. *Я. М. Гельфер.* Что такое теплота? М., Учпедгиз, 1960.
34. *Н. М. Бергер.* Формирование основных понятий теплоты в курсе физики. М., Учпедгиз, 1959.
35. *М. И. Блудов, Е. Я. Минченков, А. В. Перышкин, М. А. Ушаков.* Преподавание физики. Методическое пособие для преподавателей средних специальных учебных заведений. М., Профтехиздат, 1960.
36. *Н. И. Карякин, К. Н. Быстров, П. С. Киреев.* Краткий справочник по физике. М., «Высшая школа», 1962, стр. 124 и 138.
37. *W. P. Allis, M. A. Herlin.* Thermodynamics and Statistical Mechanics. N. Y., McGraw-Hill Book Co Inc., 1952, p. 61.
38. *Б. Ф. Додж.* Химическая термодинамика. М., ИЛ, 1950, стр. 68.
39. *J. E. Emswiler.* Thermodynamics. 5th ed., N. Y., McGraw-Hill Book Co Inc., 1943, p. 7.
40. *V. M. Faires.* Thermodynamics. 3rd ed., N. Y., Macmillan Co., 1957, p. 23.
41. *S. Glasstone.* Textbook of Physical Chemistry, 2nd ed., Princeton, D. Van Nostrand Co. Inc., 1956, p. 187.
42. *S. Glasstone.* Thermodynamics for Chemists. N. Y., D. Van Nostrand Co. Inc., 1947, p. 7.
43. *E. A. Guggenheim.* Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists. Amsterdam. North-Holland Publ. Co., 1957, p. 12.
44. *A. G. Hawkins.* Thermodynamics. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1951, p. 18.
45. *F. H. Mac Dougall.* J. Phys. Chem., 1940, v. 44, № 6, p. 713.
46. *E. F. Obert.* Concepts of Thermodynamics. N. Y., Mac Graw-Hill Book Co., Inc., 1960, p. 34.
47. *I. Prigogine, R. Defay.* Chemical Thermodynamics. London, Longmans Green and Co., 1954, p. 20.
48. *J. Palacios.* Termodynàmica y mecànica estadistica. 9 ed., Madrid, Espada-Calpe S. A., 1958, p. 41.
49. *F. W. Sears.* An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics. 2nd ed., Reading, Addison — Wesley Publ. Co., Inc., 1956, p. 46.
50. *D. Shireby.* A Digest of Elementary Chemical Thermodynamics. London, Sir Isaac Pitman and Sons, Ltd, 1959, p. 8.
51. *J. C. Slater.* Introduction to Chemical Physics. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1939, p. 7.
52. *J. M. Smith, H. C. Van Hess.* Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 2nd ed. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1959, p. 21.

53. *L. E. Steiner.* Introduction to Chemical Thermodynamics. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1941, p. 25.
54. *G. J. Van Wylen.* Thermodynamics. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1959, p. 59.
55. *H. C. Weber, H. P. Meissner.* Thermodynamics for Chemical Engineers. 2nd ed. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1957, p. 8.
56. *M. W. Zemansky.* Heat and Thermodynamics. 4th ed., N. Y., Mac Graw-Hill Book Co., Inc., 1957, p. 62.
57. *P. G. Tait.* Heat. London, Macmillan and Co., 1884, p. 351.
58. *Я. И. Герасимов.* Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астр., физ., химии, 1958, т. 13, № 1, стр. 177.
59. *A. C. Walshaw.* Work, Heat, Energy and the First Law of Thermodynamics.— Techn. Educat. and Industr. Training, July, 1962.
60. *E. Fermi.* Thermodynamics. N. Y., Dover Publications Inc., 1956, p. IX.
61. *Гуггенгейм.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л., Госхимиздат, 1941, стр. 14.
62. *С. Гиншельвуд.* Термодинамика. М., Гостехтеоретиздат, 1933, стр. 10.
63. *J. H. Keenan.* Thermodynamics. N. Y., John Wiley and Sons, 1941, p. 13, 6.
64. *J. R. Partington.* An Advanced Treatise on Physical Chemistry, v. I. London, Longmans Green, 1949, p. 148.
65. *F. W. Sears.* Mechanics, Heat and Sound. Reading, Addison — Wesley Publ. Co., Inc., 1958, p. 376.
66. *F. D. Rossini.* Chemical Thermodynamics. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1950.
67. *А. Ф. Иоффе.* Курс физики. Т. 1. Механика. Теплота. Электричество. Изд. 3. Л. Гостехтеоретиздат, 1946, стр. 170.
68. *Д. Эверет.* Введение в химическую термодинамику. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1963, стр. 216.
69. *J. G. Aston, J. J. Fritz.* Thermodynamics and Statistical Thermodynamics. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1959, p. 21.
70. *J. Becquerel.* Cours de physique à l'usage des élèves de l'enseignement supérieur et des ingénieurs. T. I. Thermodynamique. Paris, Hermann, 1924, p. 6.
71. *R. Becker.* Theorie des Wärme. Berlin, Springer-Verlag, 1955, S. 5.
72. *E. A. Bruges.* Available Energy and the Second Law Analysis. London. Butterworths Scient. Publs, 1959, p. 4.
73. *J. A. V. Butler.* Chemical Thermodynamics. 4th ed., London, Macmillan and Co. Ltd, 1955, p. 3.
74. *E. F. Caldin.* An Introduction to Chemical Thermodynamics. Oxford, Clarendon Press, 1958, p. 4.
75. *J. L. Finck.* Thermodynamics from the Classic and Generalized Standpoints. N. Y., Bookman Assoc., 1955, p. 5, 40.
76. *R. Gilmont.* Thermodynamic Principles for Chemical Engineers. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc., 1959, p. 13.
77. *K. Havemann.* Einführung in die chemische Thermodynamik. Berlin, VEB Dtsch. Verlag Wiss., 1957, S. 54.
78. *G. Kortüm.* Einführung in die chemische Thermodynamik. 3 Aufl. Weinheim. Verlag Chemie, 1960.
79. *F. H. Mac Dougall.* Physical Chemistry. 3rd ed. N. Y., Macmillan Co., 1952, p. 21.
80. *J. Mercier.* Thermodynamique à l'usage de l'enseignement supérieur et des écoles d'ingénieurs. Paris, Gauthier — Villars, 1957, p. 63.
81. *J. Parrin.* A la surface des choses. Physique générale VI L'énergie. (Actulités scientifiques et industrielles, № 892). Paris, Hermann & Cie, 1941, p. 52.
82. *Р. В. Поль.* Механика, акустика и учение о теплоте. М., Гостехтеоретиздат, 1957, стр. 336.
83. *A. W. Porter.* Thermodynamics. 3rd ed. London, Methuen & Co., Ltd, 1946, p. 11, 12.
84. *M. N. Saha, B. N. Srivastava.* A Treatise on Heat 3rd ed. Allahabad and Calcutta, Indian Press, Ltd., 1950, p. 297.
85. *R. A. Smith.* The Physical Principles of Thermodynamics, London, Chapman and Hall, Ltd, 1952, p. 15.
86. *M. Dodé.* Bases fondamentales et applications de la thermodynamique chimique. T. I. Paris, SEDES, 1956, p. 44.
87. *R. B. Lindsay.* Introduction to Physical Statistics. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1958, p. 42.
88. *J. R. Partington.* Thermodynamics — A Modern Introduction to General Thermodynamics and its Application to Chemistry and Physics. 4th ed. London, Constable and Co., 1950, p. 15.
89. *J. K. Roberts, A. K. Miller.* Heat and Thermodynamics. 5-th ed. Blackie & Sons, Ltd, 1960, p. 66.
90. *M. Paul.* Principles of Chemical Thermodynamics. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951, p. 60.
91. *G. L. Rogers.* Science News, 1960. v. 54, p. 57,

92. *J. G. Kirkwood, I. Oppenheim.* Chemical Thermodynamics. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1961, p. 17.
93. *W. H. Hamill, R. R. Williams, Jr.* Principles of Physical Chemistry. Edinburgh, Oliver and Boyd, 1960, p. 31.
94. *C. N. Hinshelwood.* The Structure of Physical Chemistry. Oxford, Clarendon Press, 1951, p. 12.
95. *L. Holleck.* Physikalische Chemie und ihre rechnerische Anwendung — Thermodynamik. Berlin, Springer — Verlag, 1950, S. 17.
96. *G. M. Barrow.* Physical Chemistry. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1961, p. 76.
97. *И. Р. Кричевский.* Понятия и основы термодинамики. М., Госхимиздат, 1962, стр. 118—119.
98. *А. М. Литвин.* Техническая термодинамика. Изд. 3. М., Госэнергоиздат, 1956, стр. 11, 36, 37.
99. *В. В. Сушков.* Техническая термодинамика. М., Госэнергоиздат, 1960, стр. 19, 42.
100. *М. П. Вукалович, И. И. Новиков.* Техническая термодинамика. Изд. 3. М., Госэнергоиздат, 1962.
101. *А. С. Ястржембский.* Техническая термодинамика. Изд. 8. М., Госэнергоиздат, 1960, стр. 65.
102. *А. В. Чечеткин.* Общая теплотехника. Вып. 1. Техническая термодинамика газов. М., Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1956, стр. 8.
103. *В. С. Жуковский.* Техническая термодинамика. Изд. 3. М., Гостехтеоретиздат, 1952, стр. 32, 36.
104. *И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм.* Курс термостатики, ч. 1. М., ОНТИ, 1936, стр. 24.
105. *В. К. Семенченко.* Избранные главы теоретической физики. М., Учпедгиз, 1960, стр. 56.
106. *А. Г. Самойлович.* Термодинамика и статистическая физика. М., Гостехтеоретиздат, 1953, стр. 28.
107. *М. А. Леонтович.* Введение в термодинамику. М., Гостехтеоретиздат, 1951, стр. 21.
108. *П. С. Эпштейн.* Курс. термодинамики. М., ОГИЗ, Техтеоретиздат, 1948, стр. 37.
119. *A. B. Pippard.* The Elements of Classical Thermodynamics. Cambridge Univ. Press, 1957, p. 16.
110. *А. В. Раковский.* Введение в физическую химию. М., ОНТИ, 1938, стр. 75.
111. *J. N. Brönsted.* Principles and Problems in Energetics. N. Y., Interscience Publishers. Inc., 1955.

В. М. БРОДЯНСКИЙ

ЗАКОН НЕРНСТА И НЕДОСТИЖИМОСТЬ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Рассматривая физический смысл закона Нернста (третье начало термодинамики), К. А. Путилов указал на противоречивость, свойственную некоторым положениям классической теории в тех областях, где она должна быть заменена квантовой теорией [1].

Одно из таких противоречий относится к области температур вблизи абсолютного нуля. Рассмотрение вопросов, связанных с постулатом о недостижимости абсолютного нуля, на основе классической теории часто приводит к необоснованным выводам.

Характерным примером являются доказательства недостижимости абсолютного нуля на базе первого и второго начал термодинамики [2, 3]. В научной литературе имеются также выводы, приводящие к заключению о достижимости абсолютного нуля [4, 5].

Поскольку постулат о недостижимости абсолютного нуля является непосредственным следствием закона Нернста, он *принципиально не может быть доказан* посредством первых двух начал термодинамики. Поэтому целесообразно проанализировать противоречия, содержащиеся в класси-

ческих методах доказательств этого постулата. Недостаточная строгость таких выводов не всегда очевидна. Важно также обратить внимание на то, что при изложении классической термодинамики необходимо учитывать следствия квантовой природы явлений в области $T \to 0°$ К.

Рассмотрим два наиболее типичных метода вывода постулата о недостижимости абсолютного нуля на базе второго начала термодинамики.

Первое из таких доказательств основано на использовании обратимого кругового процесса-цикла Карно.

Приведем одну из формулировок этого вывода [2]: «...Согласно второму началу термодинамики коэффициент полезного действия тепловой машины никогда не может быть равным единице; количество теплоты, полученной от нагревателя, не может быть целиком преобразовано в механическую работу. Поэтому и абсолютный нуль не может быть достигнут».

Аналогичный ход доказательства дается и некоторыми другими авторами, например [3].

Исходя из известного уравнения для к. п. д. цикла Карно, автор находит, что при подстановке в него значения $T_2 = 0°$ К, к. п. д. достигает единицы, и работа цикла делается равной подведенному теплу: $A = Q$. По мнению автора, это невозможно, и он делает вывод: «Таким образом, недостижимость абсолютного нуля следует из второго начала термодинамики».

Ошибочность этих рассуждений определяется неверной, но внешне убедительной предпосылкой, лежащей в их основе. Второй закон термодинамики *вовсе не утверждает*, что к. п. д. тепловой машины не может быть равен единице. Из второго закона, рассматриваемого применительно к обратимым процессам (принципа существования энтропии), следует только утверждение о невозможности существования вечного двигателя второго рода — двигателя, работающего от *одного* источника тепла. Если не принять во внимание, даже подсознательно, закон Нернста (а только так можно рассуждать при выводах, относящихся к первым двум началам термодинамики), то нет абсолютно никаких оснований отрицать принципиальную возможность существования двигателя, у которого температура теплоотдатчика T_1, а теплоприемника T_2, причем $T_1 > T_2 = 0°$ К. В этом случае

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

и все тепло переходит в работу. Этот вывод, не допустимый с точки зрения закона Нернста, не только не противоречит второму началу термодинамики, а непосредственно из него следует.

Если внести в рассмотрение цикла Карно с нижней изотермой $T_2 = 0°$ К условие, вытекающее из закона Нернста ($\Delta s_2 = 0$), то невозможность такого цикла [6] сразу становится очевидной.

Второе доказательство недостижимости абсолютного нуля, опирающееся на рассмотрение необратимых процессов, выдвигалось Эйнштейном (см. [7]).

Эйнштейн считал, что цикл Карно с температурой $T_2 = 0°$ К не осуществим в принципе потому, что никогда нельзя полностью устранить тепловой поток. Если при обычных термодинамических выводах можно считать, что в пределе необратимые явления, ведущие к выделению теплоты, могут быть сведены к нулю, то в этом случае такой подход невозможен. Самая слабая степень необратимости выведет систему из абсолютного нуля.

Действительно, потери от необратимости при температурах, близких к 0° К, стремительно растут. Величина потери от необратимости d при выделении тепла q стремится к величине

$$d = q\,(T_{oc}/T), \tag{2}$$

где T_{oc} — температура окружающей среды.

При $T \to 0°$ К d стремится к бесконечности.

Это уравнение показывает, что независимо от принципиальной достижимости или недостижимости абсолютного нуля *практически в реальном процессе* его достичь невозможно.

Однако величина d *ни в какой степени* не связана с вопросом о принципиальной достижимости или недостижимости абсолютного нуля. При выводе уравнений термодинамики всегда исходят из *обратимых процессов* как предельных, независимо от температурного уровня, на котором они происходят. Без этого условия весь мощный аппарат классической термодинамики потеряет свою силу. Поэтому и в рассматриваемом случае отступление от этого правила не может допускаться, поскольку речь идет о принципиальной возможности, связанной с обратимым процессом. Вместе с тем введение такой идеальной модели не нарушает «принцип термодинамической допустимости» [1].

Следует отметить, что свой вывод Эйнштейн сделал, опровергая доказательство недостижимости абсолютного нуля, приводимое самим Нернстом (см. [7]). Интересно, что сам создатель третьего начала термодинамики— Нернст в своем выводе опирался на невозможность осуществления двигателя с к. п. д., равным единице, ошибочно считая его вечным двигателем второго рода. Правильно считая доказательство Нернста неверным, Эйнштейн сам отступил от строгой термодинамической методики.

Наряду с мнимыми доказательствами недостижимости абсолютного нуля, существует вывод, тоже основанный на использовании первого и второго начал, приводящий, напротив, к утверждению о возможности достигнуть температуру абсолютного нуля [4].

Известно, что минимальная работа перевода тела от данного состояния до состояния равновесия с окружающей средой (эксергия) [5] вещества в потоке определяется по формуле

$$e = i - i_{\text{ос}} - T_{\text{ос}}(s - s_{\text{ос}}), \tag{3}$$

где i, s — удельные энтальпия и энтропия вещества в рассматриваемом состоянии; $i_{\text{ос}}$, $s_{\text{ос}}$ — удельные энтальпия и энтропия в состоянии равновесия с окружающей средой; $T_{\text{ос}}$ — абсолютная температура окружающей среды.

Если применить эту формулу к обратимому процессу перехода тела от состояния равновесия с окружающей средой к состоянию при абсолютном нуле, в нее необходимо подставить значения i и s при абсолютном нуле. Независимо от выбора точек начала отсчета для энтальпии и энтропии разности $i - i_{\text{ос}}$ и $s - s_{\text{ос}}$ будут иметь конечную величину [5]. Это означает, что величина e, т. е. минимальная работа перевода вещества в состояние при $T = 0°$ К, конечна, и *абсолютный нуль достижим* при конечной затрате работы.

Этот парадоксальный вывод, не совместимый с постулатом о недостижимости абсолютного нуля, на первый взгляд строго следует из первого и второго начал термодинамики, на которых основан вывод уравнения (3) и понятие эксергии.

Однако в пределах первого и второго начал нельзя доказать, что значение энтропии s при $T = 0°$ К будет конечным. Если принять, что теплоемкость вещества при постоянном объеме c_v и температуре $T = 0°$ К будет иметь некоторое конечное значение, то легко показать интегрированием известного уравнения

$$(\partial s/\partial T)_v = c_v/T, \tag{4}$$

что при $T = 0°$ К величина s должна быть равна бесконечности. Это означает, что величина e из формулы (3) бесконечна и *абсолютный нуль недостижим.*

Противоречие раскрывается, если принять во внимание третье начало термодинамики. Из него следует прежде всего, что использование формулы (3) при температурах, близких к абсолютному нулю, теряет физический смысл. Вывод формулы основан на использовании цикла Карно, состоящего из изотерм и адиабат. Но адиабата при $T \to 0°$ К становится одновременно и изотермой; изменение температуры при адиабатном процессе исчезает и вывод теряет смысл. Точно так же теряет смысл и вывод о том, что $s = -\infty$ при $T = 0°$ К, так как по закону Нернста при $T = 0°$ К $c_v = 0$.

Правильное рассмотрение этого вопроса, приводимое, например, в [8], показывает, что недостижимость абсолютного нуля определяется вытекающим из третьего начала положением. Оно заключается в том, что изменение состояния вещества по адиабате (а на нем основан любой квазистатический метод охлаждения) не может привести к $T = 0°$ К, так как адиабата, как уже указывалось, становится одновременно и изотермой, и понижение температуры прекращается.

Все изложенное приводит к выводу, что на оси энтропии, выходящей из точки $T = 0°$ К на $T - S$-диаграмме, недопустимо производить какие-либо построения или показывать значения энтропии, отличные от нуля. По существу при $T = 0°$ К ось энтропии стягивается в точку. Следует, по-видимому, либо специально оговаривать условность такого изображения, либо проводить ось энтропий на уровне некоторой температуры $T > 0°$ К, как это делается в применяемых на практике $T - S$-диаграммах рабочих тел.

Литература

1. *К. А. Путилов.* Лекции по термодинамике. Вып. 5. М., Изд-во Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1939.
2. *И. К. Кикоин, А. К. Кикоин.* Молекулярная физика. М., Физматгиз, 1963.
3. *М. Х. Карапетьянц.* Химическая термодинамика. Изд. 2. М., Госхимиздат, 1953.
4. *Р. Петеля.* Эксергия тепловой радиации.— Сб. «Вопросы термодинамического анализа». М., «Мир», 1965.
5. *Я. Шаргут, Р. Петеля.* Эксергия. М.— Л., «Энергия», 1968.
6. *И. П. Бавыров.* Термодинамика. М., Физматгиз, 1961.
7. *F. Simon.* Year Book of Phys. Soc., v. 1, 1956.
8. *И. Р. Кричевский.* Понятия и основы термодинамики. М., Госхимиздат. 1962.

А. В. МАРТЫНОВ, В. М. БРОДЯНСКИЙ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОНЯТИЙ «ХОЛОД» И «ОХЛАЖДЕНИЕ»

Точность определений является одним из необходимых условий четкости системы научных понятий. Примером в этом отношении может служить анализ понятий «теплота» и «работа», данный К. А. Путиловым [1].

До настоящего времени в литературе нет единых научно обоснованных определений таких основополагающих и широко используемых понятий, как «охлаждение» и «холод», тесно связанных с понятием «тепло». Для бурно развивающейся техники низких температур определение этих понятий имеет существенное значение.

Для термина «охлаждение» приводятся многочисленные определения [2—6]. Они могут быть разделены на две группы. К первой можно отнести

определения, основанные на использовании теплообмена как признака охлаждения: например, «охлаждение связано с явлением теплообмена и протекает с участием не менее двух тел — охлаждаемого и охлаждающего» [2], или «охлаждение в сущности является процессом, включающим перевод теплоты с одного температурного уровня на другой, более высокий» [3].

Эти определения принимаются и многими другими авторами. Нетрудно видеть, что определения этой группы характеризуют только часть процессов охлаждения. Они не охватывают другие процессы, такие, например, как изоэнтропное охлаждение газа или адиабатное дросселирование при положительном дроссель-эффекте.

Ко второй группе относятся определения, в которых процесс охлаждения связывается с понижением температуры. Самое распространенное из них дано в проекте «Терминологии термодинамики» [4]: «Охлаждение — процесс понижения температура системы». На том же критерии основаны и другие аналогичные определения: «Охлаждение — процесс получения более низкой температуры, чем температуры окружающей среды» [6]. В некоторых случаях говорится об эффектах обмена энергии, сопровождающих понижение температуры: например, «охлаждением называется процесс отнятия тепла или отдачи работы, сопровождающийся понижением температуры» [6].

Определения этой группы также неполны. Они не включают такие случаи, как отвод тепла при фазовых или химических превращениях при $T = \text{idem}$. Кроме того, из рассмотрения выпадает понижение температуры, не связанное с отводом энергии (например, то же адиабатное дросселирование при положительном дроссель-эффекте).

О неудовлетворительности определений этого рода говорит и тот факт, что в более позднем издании «Терминологии термодинамики» [7] определение охлаждения вообще отсутствует.

Определение понятия «холод», которым широко пользуются в литературе, по существу вообще отсутствует. Большинство авторов избегает постановки этого вопроса. Только Комаров [8] приводит определение: «Холод — условное понятие, означающее малое содержание тепла в теле». Очевидно, что это определение не выдерживает критики, так как тепло, будучи параметром процесса [1], «содержаться» в теле не может.

Разнобой в определениях неизбежно приводит к нечеткости изложения в научной и технической литературе. Поэтому целесообразно попытаться установить наиболее общие признаки процессов охлаждения, на которые должны опираться определения терминов «охлаждение» и «холод». Процессы охлаждения могут проходить в любом температурном интервале: как выше температуры окружающей среды $T_{\text{ос}}$, так и ниже $T_{\text{ос}}$. Существенная разница между ними состоит в том, что процессы охлаждения, проходящие при $T > T_{\text{ос}}$, в принципе не связаны с затратой работы и не относятся по существу к холодильной технике. Напротив, процессы охлаждения при $T < T_{\text{ос}}$ неизбежно связаны с затратой работы. Поэтому термины «охлаждение» и особенно «холод» должны рассматриваться применительно к температурам ниже $T_{\text{ос}}$. Понятие «охлаждение» может характеризоваться посредством различных параметров состояния.

Такими параметрами могут быть температура T, энтальпия i для процессов в потоке (или внутренняя энергия U для процессов в объеме) и энтропия s.

В какой степени эти величины могут характеризовать процессы охлаждения?

Большая группа таких процессов характеризуется понижением температуры T вещества (рис. 1). К ним относятся процессы охлаждения газов (*0—7*), твердых тел (*9—10*), жидкостей (*4—6*) и т. д. К этой же группе

относятся процессы расширения потока вещества в дросселе (*1—2*, *4—5*) при положительном интегральном эффекте Джоуля — Томсона и в детандере (*1—3*). Наряду с этим существуют процессы, при которых температура остается постоянной. Процессы, сопровождающиеся фазовыми превращениями, такие как, например, кристаллизация (*8—9*), конденсация (*7—6*), десублимация (*11—10*), проходят при T = idem. Однако и противоположно направленные процессы, такие, как плавление, испарение и т. д., проходят при T = idem.

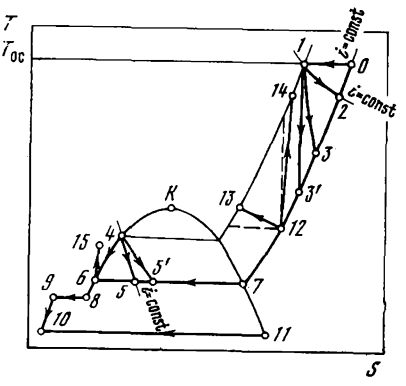


Рис. 1. Процессы охлаждения в S — T- диаграмме

Таким образом, ни уменьшение, ни постоянство температуры не могут являться общим признаком процессов охлаждения. То же самое относится к энтальпии в качестве определяющего критерия процессов охлаждения. Большинство процессов охлаждения (*0—7*, *1—3*, *7—6*, *6—8* и т. д.) идет с уменьшением энтальпии, но дросселирование протекает при i = idem, а иногда (при подводе тепла) даже с увеличением энтальпии, но при понижении температуры (*4—5'*).

Рассмотрим, наконец, в качестве характеристики процессов охлаждения энтропию. Целый ряд процессов охлаждения идет с уменьшением энтропии ($\Delta s < 0$).

Однако некоторые процессы охлаждения могут идти и при s = idem (*1—3'* — идеальный процесс расширения газа в детандере) и даже при увеличении энтропии (дросселирование *4—5* и *1—2*; расширение газа в реальном детандере *1—3*).

Таким образом, ни температура, ни энтальпия, ни энтропия не могут быть использованы в качестве критерия, изменение которого однозначно характеризовало бы все процессы охлаждения.

В большей степени этому требованию удовлетворяет использование всех трех параметров T, i, s. Почти во всех процессах охлаждения хотя бы один из этих параметров уменьшается. Однако и такой подход к определению не позволяет включить все процессы охлаждения. Например, процессы сжатия газа в охлаждаемой ступени компрессора (*12—14*) или сжиженного газа в охлаждаемом насосе (*6—15*) идут с ростом как T, так и i и s, но являются все же процессами охлаждения, так как при сжатии отводится тепло.

Для того чтобы подойти к общему определению, необходимо обратить внимание на то важное обстоятельство, что все процессы охлаждения делятся на две существенно отличные группы. К первой относятся процессы, которые неизбежно связаны с внешним охлаждением, а ко второй — процессы с внутренним охлаждением, для которых отвод тепла не является необходимым условием. Примерами первых могут служить такие, как *0—7*; *7—6*; *6—8*; *8—9*; *11—10* (рис. 1). Все остальные процессы охлаждения, не связанные с отводом тепла, такие, как *1—2*, *1—3*, *1—3'*, *4—5* и *4—5'* (рис. 1), относятся ко второй группе.

Нетрудно видеть, что первая группа процессов характеризуется отводом тепла Q, а вторая — понижением температуры T. Этим и объясняется невозможность отыскания единого критерия, характеризующего процессы обеих групп.

Таким образом, в качестве критериев охлаждения необходимо принять два: отвод тепла Q и понижение температуры T.

Следовательно, *охлаждением называется процесс изменения состояния вещества, характеризующийся хотя бы одним из двух признаков: отводом тепла или понижением температуры.*

Переходя от определения понятия «охлаждение» к понятию «холод», необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, «холод» непосредственно связан с процессом отвода тепла и является его продуктом. Во-вторых, понятие «холод» связано не со всяким отводом тепла, а с таким, который происходит при $T < T_{ос}$, т. е. с затратой работы. Отсюда распространенные термины «холодопроизводительность», «производство холода».

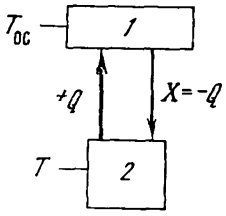


Рис. 2. Процесс получения холода (схема)

Если от тела *2* к телу *1* отводится тепло Q при $T < T_{ос}$ (рис. 2), то в результате этого к телу *2*, как говорят, «подводится холод». Следовательно, поток холода (отнесенный ко времени, он называется холодопроизводительностью) имеет знак, противоположный знаку теплового потока, и равен ему по величине ($X = -Q$).

Таким образом, *холод — это количественная характеристика процесса внешнего охлаждения, равная тепловому потоку с обратным знаком при температуре ниже температуры окружающей среды.* Количество холода, выработанное установкой в единицу времени, называется холодопроизводительностью.

Более полное раскрытие физического смысла противоположности знаков тепла и холода, определение количественных характеристик процессов производства холода и охлаждения, в частности их эффективности, можно получить, пользуясь эксергетическим методом термодинамического анализа [9—14].

С точки зрения эксергетического метода понятие «холод» непосредственно связано с потоком эксергии тепла e_q [10]. Эксергия тепла при $T < T_{ос}$ имеет знак, противоположный знаку теплового потока: $e_q = q(-\tau_e) = -q \cdot \tau_e$, где $\tau_e = (T_T - T_{ос})/T_T$ — коэффициент работоспособности тепла показывает, что подвод холода (или отвод тепла) связан при $T < T_{ос}$ с затратой работы.

Таким образом, при внешнем охлаждении тела эксергия тепла к нему подводится так же, как и холод, несмотря на то, что тепло отводится. Эксергия тепла в отличие от холода характеризует не только количество, но и качество получаемого холода, так как определяет его энергетическую ценность (минимальную затрату работы на его получение), которая зависит от температуры T. Отнесенная ко времени она называется *эксергетической холодопроизводительностью* [11—13].

Для внутреннего охлаждения количественной мерой охлаждения (с точки зрения эксергетического метода) является величина изменения *термической составляющей эксергии* Δe_T [11, 12]. Смысл величины Δe_T хорошо виден из рассмотрения e — i-диаграммы (рис. 3), на которой нанесены процессы внутреннего охлаждения.

Величину эксергии в любой точке диаграммы (рис. 3) можно представить в виде суммы значений эксергий, связанных с механическим и термическим процессами перевода вещества к равновесному состоянию с окружающей средой. Механическая составляющая эксергии связана с перепадом давлений между телом и окружающей средой и обозначается Δe_p [11];

термическая составляющая эксергии Δe_T связана с разностью температур между телом и окружающей средой.

Так, например, состояние вещества в точке a, определяемое эксергией e_a, можно получить с помощью двух процессов. В первом процессе, изотермическом повышении давления ($0 - c$), происходит увеличение эксергии на величину $\Delta e_{oc} = \Delta e_p$. Во втором процессе — изобарном охлаждении ($c - a$) — с понижением температуры происходит увеличение эксергии на величину $\Delta e_{ca} = \Delta e_T$.

Таким образом, $e_a = \Delta e_p + \Delta e_T$, где Δe_p — значение эксергии, связанное с наличием разности давлений (механическая составляющая эксергии); Δe_T — значение эксергии, связанное с охлаждением (термическая составляющая эксергии).

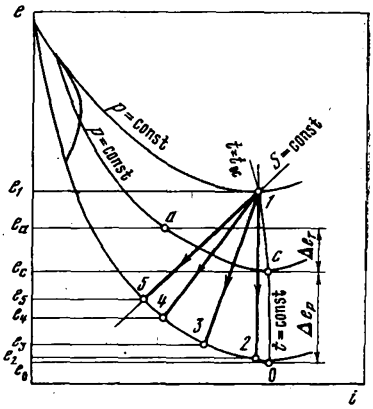


Рис. 3. Процессы внутреннего охлаждения в i — e-диаграмме

Исходя из приведенного выше деления эксергии на два вида, любой процесс внутреннего охлаждения можно рассматривать как такой, при котором осуществляется переход эксергии давления (Δe_p) в эксергию охлаждения (Δe_T). Так, например, при процессе дросселирования (*1—2*) или детандирования (*1—4*) часть эксергии давления газа переходит в эксергию, связанную с охлаждением газа Δe_T. В зависимости от эффективности процесса и, следовательно, конечной температуры, эта составляющая имеет для дросселирования значение $\Delta e_T = \Delta e_{0-2}$, а для детандирования $\Delta e_T = \Delta e_{0-4}$.

Величины e_q и Δe_T могут быть использованы для оценки эффективности процессов охлаждения. Для внешнего охлаждения к. п. д. равен $\eta_{внеш} = e_q/l$, а для внутреннего $\delta_{внеш} = \Delta e_T/\Delta e_p$ [11].

Идеальным с термодинамической точки зрения является такой процесс внутреннего или внешнего охлаждения, при котором соответствующий к.п.д. η равен единице.

Таким образом, эксергетический метод показывает, что охлаждением называется процесс изменения состояния вещества, проходящий при $T < T_{oc}$ и сопровождающийся хотя бы одним из двух эффектов — *подводом эксергии тепла e_q или возрастанием температурной составляющей эксергии e_T.*

Эксергетическим холодом называется эксергия теплового потока, передаваемая охлажденному объекту при $T < T_{oc}$.

Определения, включающие эксергетические понятия, сложнее, но они более глубоко раскрывают физический смысл процессов охлаждения. Они показывают, с какой минимальной затратой работы связаны процессы охлаждения.

Литература

1. *К. А. Путилов.* Лекции по термодинамике. Вып. 1. М., Изд. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1939.
2. *Л. М. Розенфельд, А. Г. Ткачев.* Холодильные машины и аппараты. М., Госторгиздат, 1960.
3. *Ф. Б. Додж.* Термодинамика. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1950.
4. Сб. «Терминология термодинамики». Вып. XV. М., Изд-во АН СССР, 1937.
5. *В. Ф. Стоккер.* Холодильная техника и кондиционирование воздуха. М., Машгиз, 1962.
6. Энциклопедический справочник «Холодильная техника», М., Госторгиздат, 1960.
7. Сб. «Терминология термодинамики». Под ред. А. М. Терпигорева. М., Изд-во АН СССР, 1952.

8. *Н. С. Комаров.* Холод. М., Гизлегпищепром, 1953.
9. *М. П. Вукалович.* И. И. Новиков. Термодинамика, М.— Л., Госэнергоиздат, 1952.
10. *И. П. Ишкин, В. М. Бродянский.* Ж. техн. физики, 1952, т. 22.
11. *В. М. Бродянский.* Термодинамический анализ низкотемпературных процессов. МЭИ, 1966.
12. *В. М. Бродянский* Докт. дисс. МЭИ, 1967.
13. *В. М. Бродянский, А. В. Мартынов.* Изв. ВУЗов, 1962, № 5.
14. *В. М. Бродянский.* Энергетический метод термодинамического анализа. М., «Энергия», 1972.

В. Н. ЗУБАРЕВ

МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ И ЭНТРОПИЯ

Известны формулы для расчета максимальной работоспособности (эксергии) системы. Эти формулы имеют различное написание для эксергии тепла, эксергии неподвижного тела и эксергии потока.

Однако хорошо известно также, что при совершении необратимых процессов в системе формула потери работоспособности для всех трех случаев одинакова и имеет вид:

$$\Delta l = T_0 \Delta S, \tag{1}$$

где ΔS — увеличение энтропии системы в необратимом процессе; T_0 — температура среды.

Пользуясь этой формулой, можно показать, что величина энтропии системы в данном ее состоянии определяет максимальный запас работоспособности системы.

Пусть имеется изолированная система, состоящая из нескольких тел и среды и последняя достаточно велика, так что ее температура всегда остается равной T_0.

Начальное состояние характеризуется следующим образом: энтропия системы равна S_1; система неравновесна; как следствие из этого — система обладает некоторой работоспособностью.

Представим себе, что в результате необратимых процессов система пришла в полностью равновесное состояние, причем работа не была получена. Процессы, происходившие в данном случае в системе, являются процессами нивелирования.

Конечное состояние системы характеризуется следующим образом: энтропия системы равна $S_{\max}$; система равновесна; работоспособность полностью отсутствует.

Тогда потерянная работоспособность будет равна

$$T_0 (S_{\max} - S_1). \tag{2}$$

Так как работоспособность системы была потеряна полностью, то, очевидно, формула (2) будет одновременно давать представление о запасе работоспособности, которым обладала система в состоянии с энтропией S_1.

Таким образом, максимальный запас работоспособности системы равен

$$l_{\max} = T_0 (S_{\max} - S_1). \tag{3}$$

Здесь S_1 — энтропия системы в данном состоянии, а $S_{\max}$ — энтропия системы в состоянии полного термодинамического равновесия. Формулу

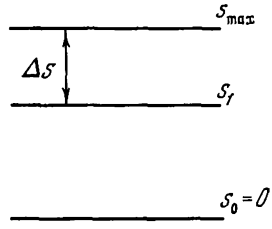
(3) схематически можно интерпретировать следующим образом (см. рисунок).

На рисунке линией $S_0 = 0$ обозначено нулевое значение энтропии системы при выбранном начале отсчета (например, $S_0 = 0$ при $T = 0°$ К).

Уровень S_1 обозначает величину энтропии системы в заданном состоянии 1. Уровнем S_{max} обозначена энтропия системы в равновесном состоянии.

Очевидно, чем ближе S_1 к S_{max} (рисунок), т.е. чем ближе система к состоянию равновесия, тем ее работоспособность меньше.

Схематическое изображение уровней энтропии системы



Таким образом, в некоторых случаях оказывается выгодным отсчитывать энтропию системы не от S_0, а от максимального значения. Мы приходим к следующему определению. Величина энтропии системы, отсчитанная от максимального значения энтропии этой системы, в масштабе T_0 является прямым показателем работоспособности системы.

Увеличение l_{max} с ростом T_0 понятно. Так как для получения максимальной работы необходимо проводить обратимые процессы, то по крайней мере часть из проводимых процессов будут изотермическими при температуре T_0, а чем выше температура в изотермическом процессе, тем больше и работа (для идеальных газов и реальных тел).

Примеры

1. Определить максимальную работоспособность определенного количества тепла Q при температуре T_1 по отношению к среде с температурой T_0. (Источник тепла при температуре T_1 достаточно велик и температура его не меняется.)

Для расчета необходимо представить себе полностью равновесное состояние, достигнутое необратимыми процессами. Это состояние будет, очевидно, таким, что все тепло Q перейдет с помощью теплообмена к среде.

Изменение энтропии $S_{max} - S_1$, в этом случае будет: изменение энтропии источника ΔS_I

$$\Delta S_I = -Q/T_1.$$

Изменение энтропии среды ΔS_{II}

$$\Delta S_{II} = +Q/T_0.$$

Суммарное изменение энтропии

$$S_{max} - S_1 = \Delta S_I + \Delta S_{II}.$$

Расчет по формуле (3) дает

$$l_{max} = T_0(S_{max} - S_1) = T_0(Q/T_0 - Q/T_1) = Q(1 - T_0/T_1).$$

Таким образом, значение l_{max} получено в полном соответствии с работоспособностью количества тепла Q по циклу Карно.

2. Определить максимальную работоспособность 1 *кГ* газа, находящегося при температуре среды T_0 и давлении p; давление в среде равно p_0. Газ идеальный.

Для расчета $S_{max} - S_1$ необходимо представить себе процессы, приводящие систему в состояние равновесия без совершения при этом работы. Эти процессы можно представить себе так:

а) обратимое расширение газа при температуре T_0 до давления среды с совершением работы;

б) необратимое превращение полученной работы в тепло.

Подсчитаем увеличение энтропии в этих процессах.

В процессе расширения увеличение энтропии газа равно

$$\Delta S_г = R \ln \frac{v_2}{v_1},$$

где v_1 и v_2 — удельные объемы газа в начальном и конечном состояниях.

Так как в этом процессе расширения из среды поглощено тепло q, то изменение энтропии среды в этом процессе равно

$$\Delta S'_{ср} = -q/T_0 = -\left(RT_0 \ln \frac{v_2}{v_1} \Big/ T_0\right).$$

Далее, в процессе необратимого превращения работы в тепло увеличение энтропии среды равно

$$\Delta S''_{ср} = +q/T_0 = +\left(RT_0 \ln \frac{v_2}{v_1} \Big/ T_0\right).$$

После проведения этих процессов система пришла в полное равновесие. Можно найти $S_{max} - S_1$:

$$S_{max} - S_1 = \Delta S_г + \Delta S'_{ср} + \Delta S''_{ср} = R \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Работоспособность системы равна

$$l_{max} = T_0 (S_{max} - S_1) = RT_0 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Полученный результат совпадает с работой изотермического процесса, который в данном случае дает максимальную работу, т.е.

$$l = RT_0 \ln \frac{p_1}{p_0}.$$

3. Смешиваются два газа при температуре среды T_0. Весовые и мольные доли газов соответственно равны g_1, g_2, r_1, r_2. Определить максимальную работоспособность этих газов до смешения.

Увеличение энтропии при смешении двух газов равно

$$\Delta S_{смеш} = g_1 R_1 \ln \frac{1}{r_1} + g_2 R_2 \ln \frac{1}{r_2}.$$

Это и будет максимальное увеличение энтропии.

Согласно формуле (3) получаем

$$l_{max} = T_0 \left[g_1 R_1 \ln \frac{1}{r_1} + g_2 R_2 \ln \frac{1}{r_2}\right].$$

Этот результат совпадает с известным: минимальная работа разделения смеси двух газов равна $T_0 \Delta S$. Это и есть максимальная работоспособность газов до смешения.

Рассмотренные три примера являются лишь иллюстрациями, подтверждающими общее правило — формулу (3). В первом и втором примерах, естественно, проще было делать прямые расчеты, в третьем оказалось целесообразнее применить общее правило. Тем не менее независимо от выгодности расчетов по формуле (3), последняя помогает иллюстрировать смысл энтропии системы.

А. М. КЕРИМОВ

О КРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА

Большое значение для построения теории жидкого состояния имеет изучение критических явлений. Область критических явлений, где происходит интенсивный разрыв молекулярных связей, представляет собой пример медленного протекания процесса восстановления термодинамического равновесия. В этой области выявляются «аномальные» термодинамические свойства жидкостей, которые до сих пор трудно укладываются в рамки существующих теорий жидкого состояния. Исследование особенностей поведения веществ вблизи критической точки является очень сложной экспериментальной и теоретической задачей.

Впервые критические явления наблюдались в 1822 г. Каньяр де ла Туром. С этого времени наиболее распространенный способ изучения критического состояния вещества и определения параметров критической точки был основан на визуальном наблюдении. Менделеев впервые (1860—1861 гг.) [1] высказал мысль о том, что всякой жидкости свойственна «абсолютная температура кипения». Эндрюс [2] позднее нашел, что углекислый газ при температурах выше 31° не сжижается ни при каких давлениях. Эту температуру он назвал критической; она тождественна «температуре абсолютного кипения». Отмечая важность работы Эндрюса в развитии представлений о критическом состоянии вещества и особенности его метода, Д. И. Менделеев пишет: «Эндрюс дал полный ряд новых интересных наблюдений, причем он исходил от газа, а не как его предшественники, от жидкости».

Долгое время экспериментаторы и теоретики считали, что температура исчезновения мениска между фазами является критической температурой. Даже Эндрюс, строя диаграмму состояния для углекислого газа, определил критическую температуру по исчезновению мениска, а не по диаграмме состояния. После Эндрюса многие исследователи отождествляли состояние вещества в момент исчезновения видимого мениска с критическим состоянием.

По положению классической теории критических явлений, развитой Дж. В. Гиббсом и А. Г. Столетовым, критическая точка представляет собой конец двухфазного равновесия; в этой точке обе фазы вещества становятся тождественными. Поэтому критическая точка, как предельный случай двухфазного равновесия, должна обладать особенностями, свойственными этому равновесию. Так, например, производные

$$(\partial v/\partial T)_p^{\text{к}} = \infty, \qquad (\partial v/\partial p)_T = \infty, \qquad (\partial p/\partial v)_T^{\text{к}} = 0,$$

$$(\partial^2 p/\partial v^2)_T^{\text{к}} = 0, \qquad (\partial^3 p/\partial v^3)_T < 0, \qquad C_p = \infty,$$

а C_v обладает конечным значением. Вся сущность классической теории критических явлений содержится в этой краткой характеристике.

А. Г. Столетов считал критическую температуру равной $t_1 - \tau$, т.е. температуре, при которой исчезает мениск. По классической теории мениск должен исчезнуть только при одном объеме, соответствующем критическому объему для чистого вещества, а для раствора только при одном критическом составе.

Однако со времени опытов Каньяра де ла Тура до настоящего времени обширный экспериментальный и теоретический материал показывает, что исчезновение видимого мениска происходит в довольно значительном интервале объемов для чистого вещества, а не при одном критическом объеме. Этот факт является основным возражением против классической теории критических явлений.

Причину, не позволяющую обнаружить исчезновение мениска только при критическом объеме, А. Г. Столетов видит в менее совершенном способе наблюдения.

Б. Б. Голицын считает, что нельзя принять температуру исчезновения мениска за критическую, так как хотя она является характерной температурой для данного вещества, но при ней еще не одинаковы физические свойства обеих фаз. Голицын еще в 1890 г. впервые указал, что температуру исчезновения мениска нельзя отождествлять с критической температурой, при которой обе фазы становятся тождественными [3].

Семенченко [4] рассматривает процессы, протекающие вблизи критической точки, с флюктуационной точки зрения:

1) критическое состояние является состоянием устойчивой дисперсности (микрогетерогенность);

2) указанная дисперсность носит флюктуационный характер;

3) развитие флюктуаций в критической точке связано с исчезновением поверхностного натяжения между жидкостью и ее насыщенным паром.

Эта точка зрения в дальнейшем развивалась в трудах Путилова [5, 6].

Б. А. Смирнов [7] обобщил имеющиеся взгляды на характер визуальных наблюдений при переходе системы через критическую область и при помощи микрофотосъемки показал, что при наличии равновесия процесс перехода из однофазной области в двухфазную происходит по следующей схеме: а) нарастание флюктуаций и связанной с этим опалесценции, максимальной при $T_к$; б) конденсация — образование интенсивных конвекционных потоков, состоящих из капель сильно удлиненной формы, благодаря чему система имеет нитевидную структуру; капли эти не имеют отчетливых границ из-за непрерывно идущих в них процессов диффузионного типа (изменение структуры, выделение избыточного компонента); в) распад струй на сферические капли благодаря установлению между ними диффузионного равновесия, оседание капельной системы, выделение мениска. Последнее со всей очевидностью показывает, что температуру исчезновения или появления мениска нельзя отождествлять с критической температурой.

Б. А. Смирнов изучил влияние гравитации на форму бинодали вблизи критической точки и установил зависимость между формой верхушки бинодали и высотой бомбы. Опыт показал, что с уменьшением высоты сосуда ширина плоского участка бинодали уменьшается.

Однако ни Смирнов, который уменьшил высоту сосуда до 0,2 *см*, ни другие ученые, изучавшие это явление иными способами, не смогли обнаружить исчезновение мениска при одном определенном объеме.

По нашему мнению, не менее важное значение, чем другие термодинамические и транспортные величины, имеет теплоемкость, прежде всего C_v, так как ряд скрытых явлений в поведении вещества, особенно вблизи критической точки, невозможно обнаружить и физически правильно объяснить никаким другим термодинамическим путем, кроме изучения теплоемкости при постоянном объеме, исследованной прямым методом.

Нахождение максимума теплоемкости C_v по пограничной кривой со стороны двухфазной области и при сверхкритических переходах является самым чувствительным способом отыскания значений критических объема и температуры. Наличие экспериментальных данных о теплоемкости C_v дает возможность увязать ее с другими термодинамическими величинами и тем самым показать внутреннюю согласованность этих величин между собой, особенно вблизи критической точки.

Экспериментальное исследование C_v при переходе из двухфазной области параметров состояния в двухфазную вблизи критической точки, как мы увидим далее, однозначно отвечает на возникающие дискуссионные вопросы. Кроме того, исследование теплоемкости C_v очень важно для изучения закономерности поведения реальных веществ. Оно показывает

изменение внутренней энергии систем в зависимости от параметров состояния, углубляющее наши представления о критических явлениях и играющее важную роль в построении теории реальных газов и жидкостей. Практическая сторона исследования теплоемкости C_v, например, для воды и водяного пара, особенно важна в настоящее время, когда решением первого официального заседания Международного координационного комитета и VI Международной конференции по свойствам воды и водяного пара предусмотрено создание опорных значений термодинамических и транспортных величин до давлений 1000 *бар* и температур 800° С.

Несмотря на столь большое значение исследования теплоемкости C_v, до настоящего времени известно очень мало работ даже для веществ, имеющих низкие критические параметры, а для воды и водяного пара в мировой практике опытные значения C_v получены впервые [8, 9]. Это объясняется, в первую очередь, весьма значительными экспериментальными трудностями определения теплоемкости C_v.

Во всех существующих методиках определения изохорной теплоемкости имеется ряд специфических недостатков: либо измерения могут проводиться со сравнительно высокой точностью, но в крайне малом интервале температур и давлений, либо этот интервал может быть расширен в сторону больших давлений, но за счет настолько большого понижения точности измерений, что полученные результаты вряд ли могут быть использованы для точных количественных выводов. Рекомендованная методика [10, 11] свободна от всех этих недостатков.

Калориметр, предложенный и разработанный [10, 11] для исследования теплоемкости C_v жидкостей и их паров, состоит из двух стальных оболочек, изготовленных из стали 1Х18Н9Т. Основная особенность конструкции калориметра заключается в том, что пространство между оболочками заполнено полупроводником (закисью меди), выполняющим три функции: 1) теплоизолирующего слоя; 2) в паре с металлическими оболочками — высокочувствительной дифференциальной термопары; 3) слоя, передающего давление от тонкой (0,6—0,7 *мм*) [11] стенки калориметрического сосуда к экрану (внешней оболочке, теплоемкость которой не влияет на величину теплового значения калориметра).

Подобная конструкция имеет ряд преимуществ, главным из которых является возможность уменьшить теплоемкость калориметра, складывающуюся из теплоемкости тонкостенного внутреннего сосуда и из теплоемкости половины слоя закиси меди, примыкающего к внутренней оболочке. Это обстоятельство имеет решающее значение при конструировании калориметров постоянного объема.

В качестве объекта исследования была выбрана система вода — водяной пар.

Теплоемкость C_v исследовалась вдоль линии насыщения по 50 изохорам, охватывающим области двухфазного и однофазного состояний вещества. Установлено, что кривые изменения функции C_v (v, T) в гетерофазном и гомогенном состояниях вещества при пересечении кривой сосуществования двух фаз претерпевают разрыв. Иными словами, вдали от критической точки теплоемкость C_v при фазовых переходах изменяется скачком от значения, равного значению C_v двухфазной области, до значения, соответствующего теплоемкости жидкой и паровой фаз.

Величина скачков с увеличением объема растет. Опыт показывает, что теплоемкость воды на линии насыщения со стороны двухфазной области до 360° С монотонна, а затем резко возрастает вплоть до критической температуры. Значение C_v жидкой фазы, примыкающей к пограничной кривой, наоборот, уменьшается с увеличением температуры вплоть до 340° С, достигая своего минимального значения. При дальнейшем повышении температуры теплоемкость жидкой фазы, как и теплоемкость двухфазной системы, примыкающей к пограничной кривой,

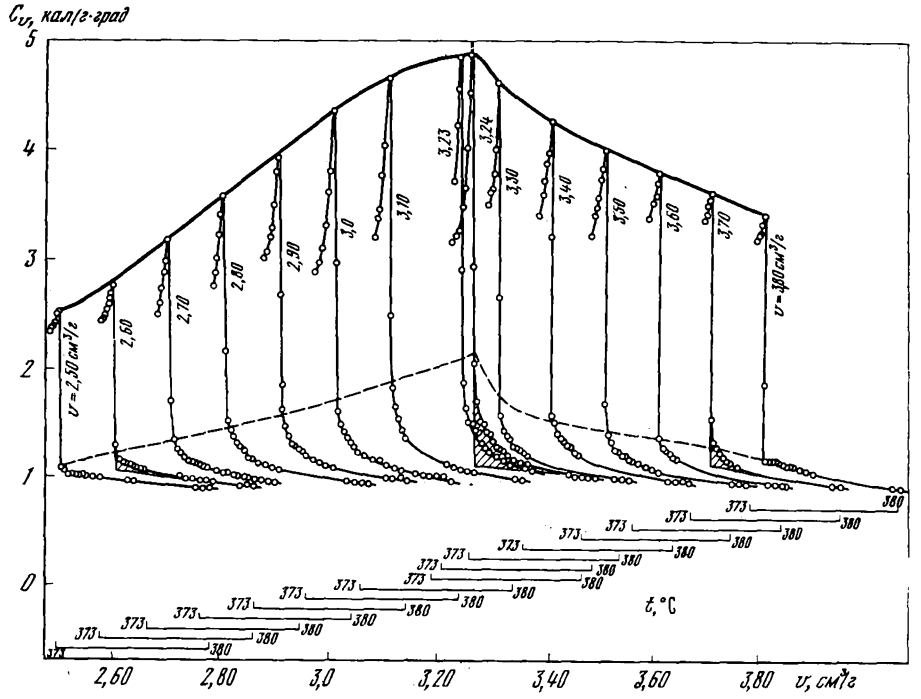


Рис. 1. Семейство кривых изохорной теплоемкости H_2O

вначале медленно, а затем резко возрастает вплоть до критической точки.

Вблизи критической точки свойства вещества в зависимости от параметров состояния изменяются очень резко. Поэтому для получения более реальных и точных сведений о физической природе вещества в этой области нами были проведены исследования теплоемкости до 15 изохорам с шагом 0,1 $см^3/г$ в окрестностях критической точки. Результаты опытов представлены на рис. 1 кривыми зависимости изохорной теплоемкости от температуры и удельного объема при переходе вещества из гетерогенного состояния в гомогенное.

Как видно из рис. 1, теплоемкость C_v при переходе вещества из двухфазного состояния в однофазное изменяется плавно, а не скачкообразно, как это имеет место вдали от критической точки. Предельное значение теплоемкости C_v в двухфазной области с приближением по нижней пограничной кривой к критической точке растет, достигая в ней максимального значения, а с удалением от нее по верхней пограничной кривой — вновь уменьшается.

Резкий рост C_v в зависимости от температуры дает основание полагать, что в критической точке и вблизи нее в момент совершения перехода C_v возрастает до очень большого конечного значения, не уловимого прямым экспериментом, ввиду невозможности уменьшить температурный шаг опыта до весьма малого значения.

Вдали от критической точки ($2{,}8 > v > 3{,}6$ $см^3/г$) начало и конец фазового перехода соответствуют определенным температурам и теплоемкостям вещества в одно- и двухфазном состоянии, которые являются характерными величинами, соответствующими началу и концу перехода при этих объемах для данного вещества. Они отличаются от температуры перехода на половину величины температурного шага ΔT, при котором была измерена теплоемкость C_v при фазовом переходе. Это указывает на существование резкой пограничной кривой, построенной нами, исходя

из опытных данных C_v, отделяющей двухфазное состояние вещества от однофазного.

Термические данные таблиц, составленных в различных странах по свойствам воды, водяного пара и других жидкостей, подтверждают то предположение, что при критической температуре существует разность плотностей между кипящей жидкостью и конденсированным паром. Это приводит к выводу о горизонтальном характере пограничной кривой вблизи критической точки.

Для выяснения формы пограничной кривой вблизи критической точки последняя была построена в $T - v$ диаграмме (подобной $P - v$ диаграмме), исходя из экспериментальных значений C_v. Вблизи критической точки, так же как и вдали от нее, начала переходов для изохор $2{,}8 < v < 3{,}6$ *см*³/*г* соответствуют определенным температурам и теплоемкостям, характерным для данного вещества, но концы переходов не отвечают определенным температурам и теплоемкостям вследствие того, что они совершаются не скачкообразно (рис. 1).

На первый взгляд кажется, что вблизи критической точки, ввиду произвольного выбора теплоемкости и ее температуры, соответствующих концам переходов, невозможно построить пограничную кривую. Однако по опытным данным C_v при переходе вещества из двухфазного состояния в однофазное нам удалось построить пограничную кривую до температуры перехода 374,08° С (соответственно удельным объемам 3,1 и 3,3 *см*³/*г*), сдвинув линию температуры начала переходов на половину шага ΔT в сторону бóльших ее значений.

Показано, что пограничная кривая в пределах точности опыта имеет горизонтальный участок только в интервале удельных объемов $3{,}1 < v < 3{,}3$ *см*³/*г*, а не в интервале $2{,}8 < v < 3{,}6$ *см*³/*г*, как это предполагалось ранее из $P - v - T =$ зависимости. Построенная нами пограничная кривая из-за плавности перехода состояния вещества не является резкой кривой, как это имело место вдали от критической точки, а представляет собой расплывчатую полосу. Принимая нижнюю границу этой полосы за пограничную кривую, мы вывели эмпирическое уравнение, описывающее характер этой кривой для интервала удельных объемов $2{,}8 \leqslant v \leqslant 3{,}6$ *см*³/*г*:

$$v_к - v = 211{,}6\,(t_к - t)^3 - 74\,(t_к - t)^2 + 8{,}79\,(t_к - t) + 0{,}085. \qquad (1)$$

Таким образом, скачкообразный переход теплоемкости по обе стороны от критической области и плавное изменение C_v в ней при переходе вещества из двухфазного состояния в однофазное дают нам достаточное основание для отказа от классического представления о существовании пограничной кривой вблизи критической точки как кривой резкого разграничения между одно- и двухфазной областями и для вывода о существовании, наряду с критической точкой, также и критической области непрерывного изменения свойств вещества.

Заштрихованные площади семейства кривых изохорных теплоемкостей, показанные на рис. 1, эквивалентны энергии перехода, идущей на дробление крупных ассоциированных молекул до полного перехода вещества в гомогенное состояние. Эта область охватывает довольно широкий интервал удельных объемов и отделяет двухфазную область от однофазной. При этом характерно то, что такая широкая по удельным объемам область для 15 изохор начинается при температуре на 0,15—0,20° С ниже критической, принятой в литературе (374,15° С), и продолжает существовать и выше нее, вплоть до образования чистой фазы.

С термодинамической точки зрения, состояние вещества в промежуточной области весьма подвижно, так как флюктуации являются первопричиной переходов такого рода.

При температурах намного ниже критической поверхностное натяжение на границе двух фаз и различие между их плотностями весьма существенны, вследствие чего отсутствуют достаточные условия для развития флюктуаций. Поэтому последние слабо возрастают с температурой, и их роль не обнаруживается в этих переходах, а основная масса вещества совершает фазовый переход скачкообразно, что приводит к разрыву теплоемкости C_v.

По мере приближения к критической температуре, благодаря уменьшению поверхностного натяжения и различия между плотностями фаз, создаются благоприятные условия для развития флюктуаций, происходящих в обеих фазах и приводящих к возникновению местных физических неоднородностей. Пока эти микронеоднородности и их градиенты меньше тех, которые имеются на границе раздела, существование фаз и равновесие между ними сохраняются. Но как только, благодаря флюктуации, микронеоднородности и их градиенты в фазах и на границе раздела выравниваются — ввиду появления плавного и протяженного поверхностного граничного слоя (граничный слой толстеет)— обе фазы становятся тождественными. При этом поглощаемая энергия и, следовательно, C_v достигают своего максимального значения при вполне определенных температуре и удельном объеме. Однако эта тождественность фаз является полной только с макроскопической точки зрения. С микроскопической же точки зрения (исчезновение следов опалесценции) в этот момент наступает флюктуационное микроравновесие между зародышами обеих фаз, отличающимися друг от друга микроплотностью и другими физическими свойствами. В некотором интервале температур внутри системы имеются отдельные области, которые по своим физическим свойствам близки как к одной, так и к другой фазе.

С макроскопической точки зрения такое промежуточное состояние будет характеризоваться свойствами обеих фаз. С увеличением температуры число частиц в крупных ассоциированных молекулах уменьшается за счет затрат добавочной энергии перехода (рис. 1).

Уменьшение размера крупных ассоциированных молекул, их числа и прочности связи приводит к постепенному снижению добавочной энергии, поглощаемой системой, что в свою очередь приводит к плавному изменению теплоемкости при переходе через критическую точку в некотором интервале температур ($\Delta C_v^{\text{кр}} = 0$). Этот процесс происходит до тех пор, пока вся система полностью не перейдет в однофазное состояние.

Таким образом, переход вблизи критической точки имеет двойственный характер: в нем проявляются признаки, соответствующие переходу первого рода (скачок в значениях удельной энтропии, удельного объема), и признаки, характерные для переходов критического типа (падение устойчивости системы, плавное изменение теплоемкости C_v, вызванное ростом флюктуаций).

На рис. 2 изображен ход максимумов теплоемкости C_v', C_v'' соответственно левой и правой частям пограничной кривой со стороны двухфазной области и впервые обнаруженная нами рогообразная область состояния вещества в координатах $(C_v - T)$ и $(C_v - v)$.

Как видно из рис. 2, линия температурной зависимости полусуммы теплоемкости C_v' и C_v'' двухфазной области, примыкающей к левой и правой пограничным кривым, отклоняется от прямолинейного характера изменения линии средней плотности жидкости и пара и, загибаясь вверх, сливается с кривыми C_v' и C_v'' при температуре 374,04° С.

Как указывалось выше, эта температура на 0,04° С ниже температуры начала перехода системы от двухфазного состояния в однофазное по критической изохоре. Следовательно, истинная температура начала перехода

системы от двухфазного состояния в однофазное по критической изохоре будет равна 374,08° С. Если эту точку принять за критическую, то ее температура будет на 0,07° С ниже критической температуры, принятой в литературе.

На рис. 3 изображено изменение значений функции C_v (v, T) на линии насыщения в обе стороны от критической точки по различным изотермам в двухфазном, жидком и газообразном состоянии в C_v — v-диаграмме.

Как видно из хода кривых, во всех точках двухфазной области теплоемкости C_v имеют конечные положительные значения, растущие с увеличением объема при t = const. Кривая, переходящая через начало и конец веерообразного пучка изотерм теплоемкости в двухфазной области, представляет собой линию максимумов C_v, примыкающую к пограничной кривой со стороны гетерогенной области по обе стороны от критической точки.

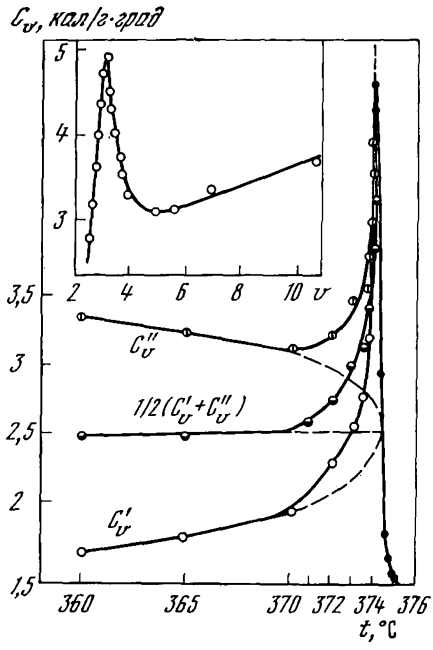


Рис. 2. Теплоемкость C_v для H_2O в двухфазной области, примыкающей к пограничной кривой

Экспериментальные данные показывают, что теплоемкость C''_v в двухфазной области, примыкающей к правой пограничной кривой, при подходе к критической точке вначале уменьшается, проходит через минимум примерно при 370° С, а затем начинает расти вплоть до критической точки, в то время как при приближении к ней с левой стороны C'_v всегда растет (на рис. 3, участок M, и рис. 2).

Таким образом, предельное состояние вещества в двухфазной области по обе стороны от критической точки в зависимости от параметров состояния меняется неодинаково.

Как отмечалось выше, при удельных объемах $2{,}8 \geqslant v \geqslant 3{,}6$ *см*³/*г* теплоемкость при фазовых переходах меняется скачкообразно. Величина скачков показана на рис. 3, *А* вертикальными пунктирными линиями и нанесена на рис. 3, *В* в зависимости от плотности. При удельных объемах $2{,}8 < v < 3{,}6$ *см*³/*г* функция C_v (T_v) при пересечении пограничной кривой плавно меняется от определенных значений до неопределенных, не претерпевая разрыва (рис. 1), как это имело место вне критической области. Поэтому в принципе говорить о величинах скачка C_v вблизи критической точки нельзя. Следовательно, пунктирные линии, изображающие величины скачков на рис. 3, *А*, и сплошная линия на рис. 3, *В* разрываются в окрестности критической точки. Но если произвольно принять величину резкого изменения изохорной теплоемкости на изохорах (рис. 1) за величину скачка, то ход кривой продолжается по пунктирной линии (см. рис. 3, *В*, линия *1*). Если же за величину скачка принять разности теплоемкостей, соответствующих теплоемкостям двухфазной области, примыкающей к линии перехода и началу чистой фазы, то ход скачков будет иметь вид, изображенный на рис. 3, *В*, кривая *2*.

Таким образом, и в том и в другом случае величины скачков для воды и углекислого газа не меняются линейно в зависимости от плотности, как это построено И. Р. Кричевским (рис. 3, *С*) на основании интерполяции опытных данных Михельса по двуокису углерода.

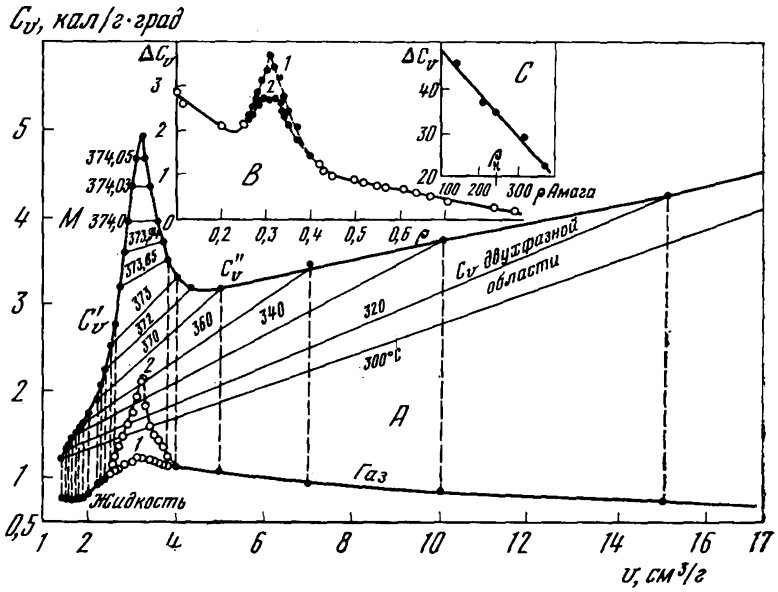


Рис. 3. Значение функции C_v (v, T) для H_2O в области, примыкающей к линии насыщения

Для вычисления значения производной d^2p/dT^2 по опытным значениям теплоемкостей C_v' и C_v'' было использовано термодинамически обоснованное уравнение, выведенное В. В. Сычевым:

$$C_v'' - C_v' = (v'' - v')\,T\,\frac{d^2p}{dT^2}. \qquad (2)$$

Согласно уравнению (2), разность теплоемкостей $C_v'' - C_v'$ по изотермам при всех $v'' > v'$ должна иметь положительные значения и только в критической точке, т.е. при $v' = v'' = v_к$ обращается в нуль.

Как следует из хода теплоемкостей C_v', C_v'', изображенных на рис. 3, при $v'' > v'$ разность $C_v'' - C_v'$ по изотермам вне интервала $2{,}9 < v < 3{,}6$ *см³/г* до температуры перехода 374° С удовлетворяет уравнению (2). От 374 до 374,15° С в интервале удельных объемов от $v=2{,}9$ до $v=3{,}6$ *см³/г* в пределах ошибки эксперимента величины C_v' и C_v'' становятся равными (рис. 3, участок M).

Несмотря на то, что по результатам опыта $C_v' = C_v''$, автор данной работы считает возможным наличие разницы между этими величинами, не выходящей за пределы ошибки эксперимента, удовлетворяющей уравнению (2). Как уже отмечено нами, эксперимент с указанной точностью не может обнаружить эту разницу, если вблизи критической точки в интервале температур от 374 до 374,15° С

$$d^2p/dT^2 \leqslant 0{,}0002 \text{ кг/см}^2\cdot\text{град}^2.$$

С другой стороны, хорошо известно, что $d^2p\,/\,dT^2$ при приближении к критической точке резко возрастает. Это противоречие можно устранить, если считать, что величина производной достигает своего максимума при температуре, немного ниже критической, затем без разрыва, но резко спадает до весьма малых, близких к нулю, значений и к критической точке становится равной нулю. Этот вывод подтверждается опытными значениями теплоемкости C_v.

Все, кто придерживается обычных (классических) представлений и для которых непривычны результаты новых экспериментов (рис. 1—3), реаль-

но отражающих физическую природу вещества, считают эти данные аномальными и противоречащими выводам термодинамики. Однако, по нашему мнению, эти результаты не противоречат термодинамическим выводам, а, наоборот, дополняют и устанавливают границы их применения. В поведении вещества вблизи критической точки нет никаких аномалий. Все наблюдаемые явления в этой области, носящие весьма своеобразный характер по отношению к поведению вещества вне ее, являются нормальными для данного вещества при данных условиях, но описываются иными законами, для выяснения физической природы которых требуется, кроме термодинамического, еще и статистический подход.

В наших экспериментальных работах, посвященных изучению характера изменения теплоемкости C_v чистого вещества при переходе через критическую точку, показано, что теплоемкость C_v имеет конечное значение, что согласуется с теоретическими выводами Сычева [12]. С ростом температуры C_v уменьшается плавно и, следовательно, величина ее скачка становится равной нулю, а производные $(dC_v/dT)_v$, $(dC_v/dT)_v$ и $(dC_v/dv)_T$ имеют конечные значения.

Установлено, что величина скачка с уменьшением плотности от 0,36 $г/см^3$ до $\rho_к$ снижается, а затем, проходя через нуль в критической точке, при дальнейшем уменьшении плотности увеличивается.

В учебнике Вукаловича и Новикова [13] приводится уравнение для скачка C_v в следующем виде:

$$\Delta C_v = -3T_{кр}\frac{(\partial^2 p/\partial T\,\partial v)^к}{(\partial^3 p/\partial v^3)^к}. \qquad (3)$$

Вайсман в недавно опубликованной работе [14] приводит такое же уравнение для ΔC_v в критической точке, как и уравнение (3).

Считая, что производная $(d^2p/dTdv)$ отлична от нуля, как это предполагалось ранее, эти авторы сделали вывод о существовании скачка C_v в критической точке. Однако, как уже указывалось выше, в наших экспериментальных результатах скачок C_v в критической точке равен нулю. Следовательно, по уравнению (3) в этой точке и смешанная производная $(d^2p/dTdv)^к$ также равна нулю.

В последние годы В. В. Сычевым систематически публиковались работы, в которых рассматривается термодинамическая теория критической точки. Им было доказано, что теплоемкость C_v и производные (dC_v/dT), $(dC_v/dv)_T$ и $(dC_v/dT)_p$ в критической точке имеют конечные значения, а величина скачка d^2p/dT^2 и производных $(d^2p/dvdT)_{v_{кр}}$ равна нулю, что согласуется с нашими экспериментальными результатами.

Величину эту полезно использовать при термодинамическом анализе критической точки, что дает возможность определить критический удельный объем по методу Планка — Гиббса.

Для выяснения характера поведения изохорной теплоемкости со стороны двух- и однофазной областей с приближением к критической точке, полученные экспериментальные данные были изображены в C_v — $-\lg(T - T_к)$-диаграмме (рис. 4). Верхние ветви (сплошные линии) показывают изменение изохорной теплоемкости в двухфазной области с приближением к переходу через пограничную кривую фазового равновесия, а нижние (пунктирные линии) — изменение ее при совершении перехода из двухфазного состояния в однофазное. Как видно из рис. 4, эти кривые вдали от критической точки эквидистантны, а с приближением к критической изохоре нижние загибаются вверх при совершении перехода, одна из них ($v = 3{,}23$ $см^3/г$) пересекает верхнюю в точке K, являющейся критической с точностью в пределах разности температур $T - T_к = 0{,}02°$. Это обстоятельство дает основание утверждать, что характер изменения изохорной теплоемкости в двух- и однофазной областях одина-

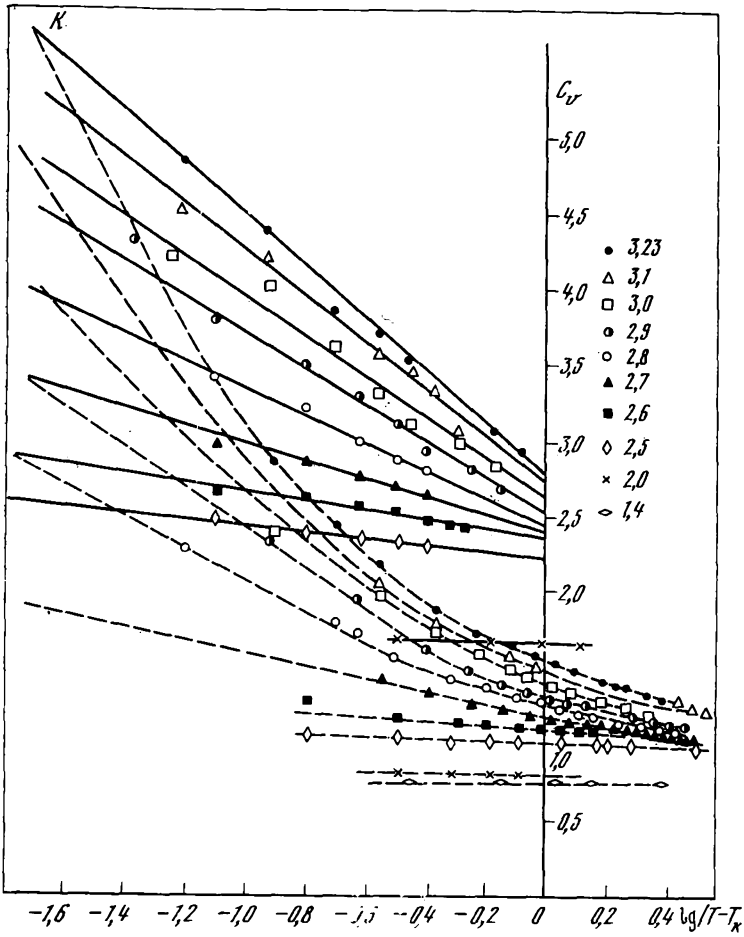


Рис. 4. Семейство кривых изохорной теплоемкости H_2O в полулогарифмической анаморфозе

ков только вдали от критической точки; на критической изохоре загиб ее нижней ветви является достаточным для утверждения о конечности значения C_v, об отсутствии скачка ΔC_v в критической точке и о неодинаковости характера изменения теплоемкости C_v в этих областях [15].

Литература

1. *D. I. Mendelejev.* Ann. Phys. a. Pharm., 1861, v. 119, p. 1.
2. *Т. Эндрюс.* О непрерывности газообразного и жидкого состояния вещества. Гостехтеоретиздат. М.— Л., 1933.
3. *Б. Б. Голицын.* Ж. Русск. физ. хим., об-ва, 1890, об-ва т. 22, 265.
4. *В. К. Семенченко.* Ж. физ. химии, 1947, т. 21, 1461.
5. *К. А. Путилов.* Курс физики. Т. 1. М., Физматгиз, 1963.
6. *К. А. Путилов.* Курс физики. Т. 1. М., Гостехтеоретиздат, 1954.
7. *Б. А. Смирнов.* Сб. «Критические явления и флюктуации в растворах». М., Изд-во АН СССР.
8. *Х. И. Амирханов, А. М. Керимов.* Теплоэнергетика, 1963, № 8.
9. *Х. И. Амирханов, А. М. Керимов.* Теплоэнергетика, 1963, № 9.
10. *Х. И. Амирханов, А. М. Керимов.* Теплоэнергетика, 1962, № 6.
11. *А. М. Керимов, А. М. Алиева.* Труды АзНИИ энергетики, 1967, т. 18.
12. *В. В. Сычев.* Теплофизика высоких температур, 1965, № 1, стр. 2.
13. *М. П. Вукалович, И. И. Новиков.* Техническая термодинамика. М., Госэнергоиздат, 1959.
14. *М. Д. Вайсман.* Термодинамика парожидкостных потоков. М., «Энергия», 1967.
15. *А. М. Керимов.* Теплоэнергетика, 1968, № 1.

И. Б. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ, К. К. ОЛЕВИНСКИЙ, В. П. ШЕВЕЛЕВ

СОСТАВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Согласно правилу фаз Гиббса, в состоянии равновесия $r \leqslant n + 2$, где n — число независимых компонентов и r — число фаз. Для химически реагирующей системы будем считать $n = k$, где k — число различных атомов (вместе с электронами). Нас будет интересовать равновесие при произвольных значениях T и p. Поэтому имеем $r \leqslant k$, $r_{\text{газ}} = 1$, $r_{\text{конд}} \leqslant k - 1$. В общем случае каждая фаза может быть чистым веществом или смесью веществ.

Для чистой фазы α, состоящей только из одного вещества i, для полного термодинамического потенциала имеем:

$$\Phi^{\alpha} = N_i^{\alpha}\psi_i^{\alpha}(T, p), \tag{1}$$

где

$$\psi_i^{\alpha} = u_i^{\alpha}(T, p) + pv_i^{\alpha}(T, p) - TS_i^{\alpha}(T, p); \tag{2}$$

здесь u — внутренняя энергия; v — объем; S — энтропия; N — число частиц.

Для реального газа u, v, S могут быть вычислены при известном уравнении состояния [1] или получены путем обработки данных эксперимента [2]. Данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в газовом, жидком и твердом состоянии содержатся в справочниках [3—5].

В [6] рассмотрен случай одной газовой и одной конденсированной фазы.

В настоящей работе расчет состава и термодинамических функций проводится при следующих допущениях: 1) граница раздела фаз плоская; 2) пренебрегаем силами поверхностного натяжения на границе фаз; 3) газовая фаза — смесь идеальных газов; 4) конденсированные фазы: а) $k - 1$ конденсированная фаза — чистое вещество, б) $k - 1$ конденсированная фаза — смесь веществ, в) часть из $k - 1$ конденсированной фазы — чистое вещество, часть — смесь веществ, 5) при смешивании конденсированных веществ предполагается аддитивность объема и внутренней энергии.

Анализ этих допущений можно провести лишь в частных случаях, когда имеются надежные экспериментальные данные.

Представим массу системы в виде

$$m = \sum_{\alpha}\sum_{j=1}^{k-1} m_j \sum_{i=1}^{n} \Phi_{ij}N_i^{\alpha},$$

где m_j — масса частицы j ($j = 1, 2, \ldots, k - 1$; $\alpha = 1, 2, \ldots, r$); n — полное число частиц; Φ_{ij} — элемент матрицы стехиометрических коэффициентов при определенном задании базиса [7].

Тогда условием сохранения массы j компонента будет:

$$\sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_{ij}N_i^{\alpha} - \sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_{ij}N_i^{0\alpha} = 0. \tag{3}$$

В (3) $N_i^{0\alpha}$ — начальное число частиц компонента i в фазе α (обычно в стандартном состоянии при низких температурах).

Аналогично при $j = k$ для сохранения заряда получаем

$$\sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_{ij}N_i^{\alpha} = 0.$$

Таким образом, условие сохранения массы и заряда системы можно записать в виде

$$\sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_{ij}N_i^{\alpha} - C_j = 0, \quad j = 1, 2, \ldots, k; \qquad \alpha = 1, 2, \ldots, r, \tag{4}$$

где

$$C_j = \sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_{ij}N_i^{0\alpha}, \qquad j = 1, 2, \ldots, k-1; \quad C_j = 0 \quad \text{для} \quad j = k.$$

Для термодинамического потенциала системы $\Phi\,(T,\ p,\ N_1^{\alpha},\ \ldots,\ N_n^{\alpha})$ при сделанных ограничениях имеем

$$\Phi = \sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_i^{\alpha}, \tag{5}$$

где в случае смеси

$$\Phi_i^{\alpha} = N_i^{\alpha}\psi_i^{\alpha} + N_i^{\alpha}kT\ln\frac{N_i^{\alpha}}{N^{\alpha}}. \tag{6}$$

Тогда при связях $\delta m = 0$, $\delta T = 0$, $\delta p = 0$, умножая (4) на j множителей Лагранжа λ_j, также $\delta T = 0$, $\delta p = 0$ — на λ_{k+1} и λ_{k+2} и складывая с (5), получим:

$$f = \sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_i^{\alpha} + \sum_{j}\lambda_j\left[\sum_{\alpha}\sum_{i}\Phi_{ij}N_i^{\alpha} - C_j\right] + \lambda_{k+1}\delta T + \lambda_{k+2}\delta p. \tag{7}$$

Минимизируя Φ и учитывая условия (4) и равенства $\delta T = 0$ и $\delta p = 0$, получим систему $\alpha n + k + 4$ уравнений

$$\frac{\partial f}{\partial N_i^{\alpha}} = \psi_i^{\alpha} + kT\ln\frac{N_i^{\alpha}}{N^{\alpha}} + \sum_{j}\Phi_{ij}\lambda_j = 0; \tag{8}$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\sum_{\alpha}\left[\sum_{i}S_i^{\alpha}N_i^{\alpha} + \sum_{i}N_i^{\alpha}k\ln\frac{N_i^{\alpha}}{N^{\alpha}}\right] + \lambda_{k+1} = 0; \tag{9}$$

$$\frac{\partial f}{\partial p} = \sum_{\alpha}\left[\sum_{i}v_i^{\alpha}N_i^{\alpha}\right] + \lambda_{k+2} = 0 \tag{10}$$

для определения $rn + k + 4$ неизвестных — T, p, N_i^{α}, λ_j, λ_{k+1}, λ_{k+2}.

В состоянии равновесия из (8)—(10) при $T = T_0$, $p = p_0$ имеем:

$$\lambda_j = -\mu_j^{\alpha}, \qquad j = 1, 2, \ldots, k, \tag{11}$$

$$\sum_{j}\Phi_{ij}\lambda_j - \mu_i^{\alpha} = 0, \quad i = k+1,\ k+2, \ldots, n, \tag{12}$$

$$\lambda_{k+1} = -S, \tag{13}$$

$$\lambda_{k+2} = V, \tag{14}$$

где μ_j^{α}, μ_i^{α} — химические потенциалы компоненты j или i в фазе α,

$$\mu_i^{\alpha} = \psi_i^{\alpha} + kT\ln(N_i^{\alpha}/N^{\alpha}), \tag{15}$$

S — энтропия, V — объем.

Таким образом, мы получили $rn - k$ условий химического равновесия:

$$\mu_j^{\alpha} - \mu_j^{\beta} = 0, \qquad j = 1, 2, \ldots, k, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, r, \quad \beta = 2, 3, \ldots, r, \tag{16}$$

$$\sum_{j}\Phi_{ij}\mu_j^{\alpha} - \mu_i^{\alpha} = 0, \quad i = k+1, \quad k+2, \ldots, n. \tag{17}$$

Уравнений (16) всего $k(r-1)$, а (17) — $r(n-k)$.

Из уравнений (16), (17) с учетом (15) непосредственно получается закон действующих масс для гетерогенной реакции:

$$N_i^\alpha/N^\alpha = \exp\left\{-\left[\psi_i^\alpha - \sum_r \sum_{k(r)} \Phi_{ik(r)}\psi_{k(r)}\right]\Big/ kT\right\} \prod_r \prod_{k(r)} (N_{k(r)}/N^r)^{\Phi_{ik(r)}}. \tag{18}$$

Выражение реакции записывается в виде

$$\sum_r \sum_{k(r)} \Phi_{ik(r)} A_{k(r)} - A_i^\alpha = 0,$$

где A — химические символы. В этих выражениях индекс r означает фазу; $k(r)$ означает в общем случае распределение базиса k по фазам r, например:

$j = 1234; \quad k = 4,$

$$\alpha \begin{cases} 1111, & r=1, & k(r) = 1(1), 2(1), 3(1), 4(1), \\ 2222, & r=1, & k(r) = 1(2), 2(2), 3(2), 4(2), \\ 1234, & r=4, & k(r) = 1(1), 2(2), 3(3), 4(4), \\ 1122, & r=2, & k(r) = 1(1), 2(1), 3(2), 4(2), \\ 1112, & r=2, & k(r) = 1(1), 2(1), 3(1), 4(2). \end{cases} \tag{19}$$

Перейдем теперь к решению системы уравнений химического равновесия при известных $T = T_0$ и $p = p_0$. Система (4), (8) включает в этом случае $\alpha n + k$ неизвестных.

Введем дополнительные неизвестные N^α, для которых имеем r условий нормировки,

$$\Sigma N_i^\alpha - N^\alpha = 0, \qquad \alpha = 1, 2, \ldots, r. \tag{20}$$

Тогда, решая (8) относительно $\ln N_i^\alpha$ и дифференцируя, получим:

$$\delta \ln N_i^\alpha = \delta \ln N^\alpha - \frac{1}{kT} \sum_j \Phi_{ij}\lambda_j \delta \ln \lambda_j \tag{21}$$

или с учетом (11), (15) и распределения базиса по фазам

$$\delta \ln N_i^\alpha = \delta \ln N^\alpha - \sum_r \sum_{k(r)} \Phi_{ik(r)} \delta \ln N^r + \sum_{\kappa(r)} \Phi_{i\kappa(r)} \delta \ln N_{\kappa(r)}. \tag{22}$$

Точно такое же выражение получается также из уравнения (18).

Разлагая далее (4) и (20) в ряд, ограничиваясь линейными членами и принимая во внимание (22), получим основную систему итерационных уравнений:

$$\sum_{\kappa(r)} \delta \ln N_{k(r)} \left\{ \sum_\alpha \sum_i \Phi_{ij}\Phi_{ik(r)} N_i^\alpha \right\} + \sum_r \delta \ln N^r \left\{ \sum_\alpha \sum_i \Phi_{ij} \left(\delta_{\alpha r} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \sum_{\kappa(r)} \Phi_{ik(r)} \right) N_i^\alpha \right\} + \sum_\alpha \sum_i \Phi_{ij} N_i^\alpha - c_j = 0,$$
$$j = 1, 2, \ldots, k, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, r, \tag{23}$$

$$\sum_{\kappa(r)} \delta \ln N_{k(r)} \left\{ \sum_i \Phi_{ik(r)} N_i^\alpha \right\} + \sum_r \delta \ln N^r \left\{ \sum_i \left(\delta_{\alpha r} - \sum_{k(r)} \Phi_{ik(r)} \right) N_i^\alpha - \right.$$
$$\left. - \delta_{\alpha r} N^\alpha \right\} + \sum_i N_i^\alpha - N^\alpha = 0, \qquad \alpha = 1, 2, \ldots, r. \tag{24}$$

Здесь $\delta_{\alpha r} = 1$ при $r = \alpha$ и $\delta_{\alpha r} = 0$ при $r \neq \alpha$, числа N_i^α можно выразить с помощью уравнения (18).

Расчет проводится следующим образом. Прежде всего задается число и сорт различных атомов системы k (вместе с электронами) и определяется число n. Затем по данным о растворимости веществ при высоких температурах определяется число конденсированных компонент по фазам [1]. Далее задается распределение базисных компонент по фазам $k\,(r)$ и матрица $\|\Phi_{ik(r)}\|$, соответствующая этому распределению.

Затем для некоторых значений $\ln N^{0r}$, $\ln N^0_{k(r)}$ вычисляем по (18) N_i^α; подставляя найденные N_i^α в (23), (24), определяем $\delta \ln N^r$, $\delta \ln N_{k(r)}$ и находим новые значения $\ln N^r$, $\ln N_{k(r)}$ ($\ln N^r = \ln N^{0r} + \delta \ln N^r$, $\ln N_{k(r)} = \ln N^0_{k(r)} + \delta \ln N_{k(r)}$).

Искомый состав N_i^α получим, повторяя вычисление, по окончании итерационного процесса при $|\delta \ln N^r|$, $|\delta \ln N_{k(r)}| \leqslant \Sigma$, где Σ — эталон точности.

Таким образом, расчет состава сводится к определению небольшого числа $(k + r)$ величин $\ln N^{0r}$, $\ln N^0_{k(r)}$, которые необходимо задать так, чтобы обеспечивалась сходимость итерационного процесса. Оказывается, что это можно сделать различными способами. Отметим, что начальный состав системы, величины C_j, также можно задавать различными способами, например, выражая их все через 1) атомы, 2) двухатомные молекулы, 3) более сложные молекулы. Например, состав конденсированных компонент в продуктах сгорания можно задавать окислами металлов Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, K_2O и т.д.

Можно показать, что существует широкая область сходимости итерций (23) и (24), если в качестве начального приближения берутся величины $\ln N^0_{k\,(r)} = \sum_\alpha \sum_i N_i^{0\alpha} = c_j$ при любом способе задания начального состава. Для электронов и чисел N^{0r} при этом имеем $\ln N^0_{e^-} = -\infty$, $\ln N^{0r} = 0$.

Практически удобно задавать состав с помощью эквивалентной формулы, соответствующей заданию атомарного состава. При этом матрица стехиометрических коэффициентов имеет простой вид. Тогда область сходимости (23) и (24) будет лежать в пределах $T \simeq 4000 - 8000°$ K, $p \simeq 10^{-6} - 10^2$ *атм*, и (23), (24) сходятся при задании $\ln N^{0r} = 0$, $\ln N^0_k(r) = c_j$, $\ln N^0_{e^-} = -6$. Однако при высоких температурах уравнения (23), (24) оказываются вырожденными по причине обращения в нуль условий нормировки для конденсированных фаз, отсутствующих при высоких температурах. Такая же ситуация может иметь место при низких температурах (полная конденсация). Оба случая вырождения устранены при программировании изложенного метода искусственным приемом, без снижения точности расчета в пределах 10^{-18} величины N_i^α. Это дало возможность проводить расчет гетерогенной системы из состояния гомогенной газовой системы при высоких температурах.

При изменении T и p расчет проводится при ориентации на произвольный базис из k независимых компонент, распределенных по r фазам. Наилучшая сходимость во всем интервале T и p имеет место, если в качестве базисных выбираются преобладающие [7, 8] компоненты. Переход от одного базиса к другому осуществляется по правилам преобразования координат линейной алгебры [6, 7].

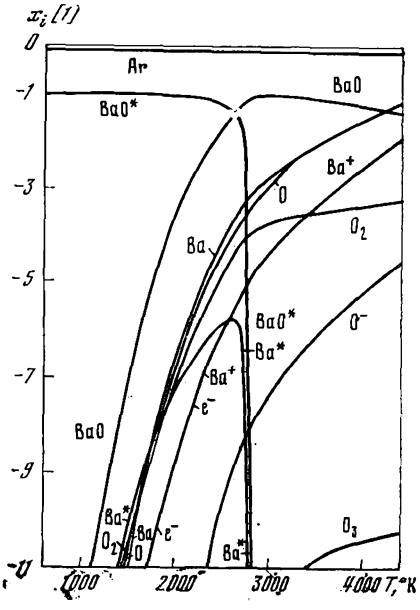
---

[1] Если такие данные отсутствуют, то расчет проводится для случаев $r_{\text{конд}} = 1$ (смесь всех конденсированных компонент в одной фазе) и $r_{\text{конд}} = k - 1$ при некотором произвольном распределении. Погрешность в составе при этом оценивается путем сравнения конкретных расчетов.

В качестве примера расчета по предлагаемому методу рассмотрим вычисление состава системы Ba — O — Ar — e⁻.

В этом расчете были приняты во внимание следующие компоненты [3]: Ba, O, Ar, e⁻, Ba⁺, Ba*, BaO, O⁺, O⁻, O_2, O_2^+, O_3, BaO*. Два компонента Ba* и BaO* берутся в конденсированном твердом или жидком состоянии. Для Ba* и BaO*, по данным [3] и выражению, найденному в работе [9], подобраны коэффициенты аппроксимирующего многочлена для приведенного термодинамического потенциала Φ_T^* (таблица). Для остальных компонент использовались данные, приведенные в [9].

Результаты расчета для начального состава 0,1 — BaO*, 0,9 — Ar по объему при $P = 1$ *атм* приведены на рисунке, где по оси ординат отложены молярные доли компонентов $x_i = N_i^\alpha / \Sigma N^\alpha$.



Состав системы BaO — Ar, $x_i = \dfrac{N_i^\alpha}{\Sigma N^\alpha}$ в зависимости от температуры при $p = 1$ *атм*

В температурном интервале $6000 \geqslant T \geqslant 2800°$ K расчет проводился при ориентации на Ba, O, Ar, e⁻, в интервале $2800 \geqslant T \geqslant 1700°$ K — при ориентации на BaO*, O, Ar, e⁻, для $T \leqslant 1700°$ K — при ориентации на BaO*, Ba*, Ar, e⁻. Смена ориентации проводилась автоматически в соответствии с выбором преобладающих компонент во всем температурном интервале (рисунок). Для получения точности в четыре знака требовалось

Таблица коэффициентов

для $\Phi_T^* = \varphi_0 + \varphi \ln x + \varphi_{-2}x^{-2} + \varphi_{-1}x^{-1} + \varphi_1 x' + \varphi_2 x^2 + \varphi_3 x^3$, $x = 10^{-4}\,T$

Вещество	Температурный интервал, °K	φ_0	φ	φ_{-2}
Ba*	293,15÷643	27,6399	5,67044	—
	643÷983	32,1791	7,16504	—
	983÷3900	44,9783	12,4404	$-0{,}937372\cdot10^{-2}$
BaO*	293,15÷2196	45,0045	11,8787	$-0{,}742771\cdot10^{-3}$
	2196÷6000	4,83641	—22,7404	0,238742

(Продолжение)

Вещество	Температурный интервал, °K	φ_{-1}	φ_1	φ_2	φ_3
Ba*	293,15÷643	$0{,}217052\cdot10^{-1}$	18,4736	—	—
	643÷983	$0{,}486065\cdot10^{-1}$	5,17823	—	—
	983÷3900	0,342760	—23,6212	27,0486	—15,8877
BaO*	293,15÷2196	0,178015	14,0310	—16,3561	2,92310
	2196÷6000	—7,54200	106,469	—71,4348	24,9720

в среднем 4,5 приближений. Для этой системы имеем $r \leqslant 4$ ($k = 4$). Одной фазой является смесь газов. Электронный газ в металле обычно рассматривается как отдельная фаза. Поэтому для конденсированных фаз имеем $r_{\text{конд}} \leqslant 2$.

Расчет проведен для $r_{\text{конд}} = 1$ (смесь Ba* и BaO*) и $r_{\text{конд}} = 2$ (Ba* и BaO* образуют чистые фазы). Так как давление насыщенного пара Ba* значительно выше пара BaO*, то появления фазы Ba* во втором случае (чистые фазы) в рассматриваемом интервале не наблюдалось. В общем случае число конденсированных фаз будет определяться исходным составом системы, а также T и p.

В заключение сделаем некоторые замечания.

1. Предлагаемый метод содержит ряд допущений. Одно из них сводится к пренебрежению силами поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Оценки зависимости давления насыщенного пара от радиуса частицы r по приближенной формуле Гиббса—Томсона при $T \simeq 1000°$ К дают величину поправки $\simeq -10-20\%$ для $r \simeq 10^{-6}$ *см*. Для $r > 10^{-5}$ *см* погрешность, обусловленная допущениями пунктов 1 и 2, пренебрежимо мала.

2. Погрешность, обусловленную допущением 5, можно оценить, сравнивая теплоты образования и теплоты растворения. Для некоторых веществ теплота растворения на порядок величины ниже теплоты образования; при этом ошибка в составе будет мала. Отметим, что в большинстве случаев данные о взаимной растворимости и теплотах растворения веществ при высоких температурах отсутствуют.

3. Случай полного смешения всех конденсированных веществ в одной конденсированной фазе соответствует максимальному выходу конденсированных компонент, так как их химические потенциалы в растворе при этом будут минимальными.

4. Существенным моментом приводимого метода является введение N-представления состава [7]. Описание гетерогенной системы в x-представлении приводит к громоздким выражениям уравнений материального баланса уже в простейшем случае двухфазной системы, что является следствием отсутствия простой связи $\delta m = 0$ в x-представлении.

5. Надежность сходимости последовательных приближений по предлагаемому методу обеспечивается переориентацией системы уравнений состава к произвольному базису преобладающих компонент, что позволяет по единой программе проводить расчет состава рабочего тела как в области низких температур (полная конденсация), так и в области очень высоких температур (полная ионизация).

Отметим также, что ни один из известных нам методов расчета состава реагирующей газовой системы [10—12] не удовлетворяет этому требованию.

Литература

1. *М. П. Вукалович, И. И. Новиков.* Уравнение состояния реальных газов. М.— Л., Госэнергоиздат, 1948.
2. *М. П. Вукалович, В. В. Алтунин.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
3. *Л. В. Гурвич и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. JANAF. Thermochemical Tables. The Dow Chemical Company. Midland, Michigan, 1964.
5. *K. K. Kelley.* Contribution to the data theoretical metallurgy. USA, NBS, 1960, v. 13.
6. *И. Б. Рождественский, К. К. Олевинский, В. П. Шевелев.* Теплофизика высоких температур, 1969, № 1.
7. *И. Б. Рождественский, В. П. Шевелев, К. К. Олевинский.* Сб. «Физическая газодинамика». М., «Мир», 1967.

8. *Е. В. Ступоченко, И. П. Стаханов, Е. В. Самуйлов, А. С. Плешанов, И. Б. Рождественский.* Термодинамические свойства воздуха в интервале давлений от 0,001 до 1000 *атм.* Сб. «Физическая газодинамика». М., Изд-во АН СССР, 1959.
9. *Л. В. Гурвич, И. П. Ртищева.* Теплофизика высоких температур, 1965, т. 3, стр. 33.
10. *W. B. White, S. M. Johnson, C. B. Dantzig.* J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 751.
11. *F. J. Zeleznik, S. Gordon.* Canad. J. Phys., 1966, v. 44, p. 877.
12. *W. B. White.* J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 4117.

А. Я. КУБЕЦКИЙ

СГЛАЖЕННАЯ РАВНОВЕСНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей статье предлагается метод нахождения функции распределения равновесных состояний термодинамической системы, основанный на специфическом решении уравнения Лиувилля.

Проинтегрируем функцию распределения $\rho(t, q, p)$ (относительно обозначений см. [1]) по всем возможным значениям координат частиц q; тогда получим функцию $\rho_1(t, p)$, которая представляет собой вероятность того, что частицы системы имеют в данный момент времени t заданные значения импульсов, при любых значениях их координат, т.е.

$$\rho_1(t, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(t, q, p)\, dq_1 dq_2 \dots dq_{3n}. \tag{1}$$

Поскольку функция распределения $\rho(t, q, p)$ равна нулю во всем фазовом пространстве, кроме множества точек фазовой траектории, вдоль которой она постоянна, т. е. является интегралом движения (см. формулу (5) в [1]), то область интегрирования в $3n$-кратном интеграле (1) целесообразно разбить на две части:

$$\rho_1(t, p) = \int_{(D_1)} \int \dots \int h\, dq_1 dq_2 \dots dq_{3n} + \int_{(D_2)} \int \dots \int 0 \cdot dq_1 dq_2 \dots dq_{3n}, \tag{2}$$

где область интегрирования D_1 представляет собой множество точек $6n$-мерного фазового пространства, из которых состоит фазовая траектория, а D_2 — множество остальных точек этого же фазового пространства. Если ввести обозначение

$$\rho_2(q) = \left(\int_{(D_1)} \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots pq_{3n} \right)^{-1}, \tag{3}$$

то получим

$$\rho(t, q, p) = \rho_1(t, p) \cdot \rho_2(q). \tag{4}$$

Таким образом, функцию распределения вероятности $\rho(t, q, p)$ удалось представить в виде произведения функции распределения импульсов $\rho_1(t, p)$ и функции $\rho_2(q)$, равной обратной величине $3n$-кратного интеграла, область интегрирования D_1 которого состоит из множества точек фазовой тректории.

Подставляя (4) в уравнение Лиувилля, найдем

$$\rho_2(q) \frac{\partial \rho_1(t, p)}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3n} \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \rho_1(t, p) \frac{\partial p_2(q)}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \rho_2(q) \frac{\partial \rho_1(t, p)}{\partial p_i} \right] = 0. \tag{5}$$

Функцию $\rho\,(t,\ q,\ p)$ будем называть нестационарной функцией, а решение $\rho\,(q,\ p)$ уравнения (5), которое не зависит явно от времени, — стационарной функцией. В дальнейшем мы ограничимся нахождением функции $\rho(q,\ p)$.

Равновесная функция распределения вероятности является одним из решений следующего дифференциального уравнения, получающего из уравнения (5) при $(d\rho_1/dt)=0$:

$$\sum_{i=1}^{3n}\left[\frac{p_i}{m_i}\rho_{01}(p)\frac{\partial\rho_2(q)}{\partial q_i}-\frac{\partial U(q)}{\partial q_i}\rho_2(q)\frac{\partial\rho_{01}(p)}{\partial p_i}\right]=0, \tag{6}$$

где $U\,(q)$ — потенциальная энергия системы и

$$\rho\,(q,\ p)=\rho_2(q)\,\rho_{01}(p). \tag{7}$$

Уравнение (6) будем решать специфическим образом, заключающимся в том, что сначала находим функцию $\rho_{0\,1}\,(p)$, а затем уже и $\rho\,(q,\ p)$. Если равенство (6) проинтегрируем по всем возможным значениям координат, то получим

$$\sum_{i=1}^{3n}\left[\alpha_i\sqrt{2m_i\theta}\,\frac{\partial\rho_{01}(p)}{\partial p_i}-\beta_i p_i\rho_{01}(p)\right]=0, \tag{8}$$

где введены следующие обозначения определенных интегралов:

$$\int_{a_1}^{b_1}\int_{a_2}^{b_2}\cdots\int_{a_{3n}}^{b_{3n}}\frac{\partial U(q)}{\partial q_i}\rho_2(q)\,dq_1\,dq_2\ldots dq_{3n}=\alpha_i\sqrt{2m_i\theta}, \tag{9}$$

$$\int_{a_1}^{b_1}\int_{a_2}^{b_2}\cdots\int_{a_{3n}}^{b_{3n}}\frac{1}{m_i}\frac{\partial\rho_2(q)}{\partial q_i}\,dq_1\,dq_2\ldots dq_{3n}=\beta_i'\ (i=1.,\ 2,\ldots 3n).$$

Если положить $\alpha_1\sqrt{2m_1\theta}=1$, то вместо (8) будем иметь

$$\frac{\partial\rho_{01}(p)}{\partial p_1}+\sum_{i=2}^{3n}\alpha_i\sqrt{2m_i\theta}\,\frac{\partial\rho_{01}(p)}{\partial p_i}-\rho_{01}(p)\sum_{i=1}^{3n}\beta_i p_i=0. \tag{10}$$

Решая уравнение (10) известным методом [2], найдем первые интегралы

$$\frac{p_i}{\sqrt{2m_i\theta}}-\alpha_i p_1=\gamma_i\qquad(i=2,\ 3,\ldots,\ 3n),$$

$$\ln\rho_{01}(p)-\frac{\beta_1 p_1^2}{2}+\sum_{i=1}^{3n}\left(\frac{1}{2}\sqrt{2m_i\theta}\alpha_i\beta_i p_1^2-\beta_i p_1 p_i\right)=\gamma_1,$$

где $\gamma_1,\ \gamma_2,\ \ldots,\ \gamma_{3n}$ — постоянные интегрирования. Общее решение уравнения (10) запишем в виде

$$\rho_{01}(p)=\exp\left[\frac{\beta_1 p_1^2}{2}-\sum_{i=2}^{3n}\left(\frac{1}{2}\sqrt{2m_i\theta}\alpha_i\beta_i p_1^2-\beta_i p_1 p_i\right)+\right.$$
$$\left.+\psi_0\left(\frac{p_2}{\sqrt{2m_2\theta}}-\alpha_2 p_1,\ \frac{p_3}{\sqrt{2m_1\theta}}-\alpha_3 p_1,\ \ldots,\ \frac{p_{3n}}{\sqrt{2m_{3n}\theta}}-\alpha_{3n}p_1\right)\right], \tag{11}$$

где ψ_0 — произвольная функция.

Если ввести новые переменные

$$p_1=z_1,\qquad p_i/\sqrt{2m_i\theta}-\alpha_i p_1=z_i\qquad(i=2,\ 3,\ldots,\ 3n),$$

то выражение (11) примет вид

$$\rho_{01}(z_1, z) = \exp\left[\frac{\beta_1 z_1^2}{2} + \sum_{i=2}^{3n} \sqrt{2m_i\theta}\left(\frac{1}{2}\alpha_i\beta_i z_1^2 + \beta_i z_1 z_i\right) + \psi_0(z_2, z_3, \ldots, z_{3n})\right], \tag{12}$$

а дифференциальное уравнение (6) после введения обозначения

$$w_0(q, z) = \rho_2(q)\, e^{\psi_0(z)} \tag{13}$$

преобразуется к виду

$$\frac{z_1}{m_1}\frac{\partial w_0(q, z)}{\partial q_1} + \sum_{i=2}^{3n}\left[(z_i + \alpha_i z_1)\sqrt{\frac{2\theta}{m_i}}\frac{\partial w_0(q, z)}{\partial q_i} + \left(\alpha_i\frac{\partial U(q)}{\partial q_1} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{\sqrt{2m_i\theta}}\frac{\partial U(q)}{\partial q_i}\right)\frac{\partial w_0(q, z)}{\partial z_i}\right] - w_0(q, z)\left[\left(\beta_1 z_1 + \sum_{i=2}^{3n}\sqrt{2m_i\theta}\beta_i z_i\right)\times\right.$$

$$\left.\times\frac{\partial U(q)}{\partial q_1} + \sum_{i=2}^{3n}\sqrt{2m_i\theta}\beta_i z_1\frac{\partial U(q)}{\partial q_i}\right] = 0. \tag{14}$$

Заметим, что под z подразумеваем совокупность следующих переменных $z_2, z_3, \ldots, z_{3n}$. Если выражение (12) подставить в (7) и учесть (13), то общее решение уравнения (6) будет иметь вид

$$\rho(q, z_1, z) = w_0(q, z)\left[\exp + \frac{\beta_1 z_1^2}{2} + \sum_{i=1}^{3n}\sqrt{2m_i\theta}\left(\frac{1}{2}\alpha_i\beta_i z_1^2 + \beta_i z_1 z_i\right)\right]. \tag{15}$$

Предположим, что дифференциальное уравнение в частных производных (14) удалось решить. Тогда найденное общее решение $w_0(q, z)$ зависит от некоторой произвольной функции. На основании (15) заключаем, что и функция $\rho(q, z_1, z)$ также зависит от этой произвольной функции. Если будет задана функция распределения вероятности состояния термодинамической системы, находящейся в термодинамическом равновесии, для некоторого значения $z_1 = p_1$, то путем решения задачи Коши [2] можно найти указанную выше произвольную функцию и, следовательно, равновесную функцию распределения для любого значения p_1. Однако вряд ли возможно на современном уровне развития математики решить неоднородное линейное дифференциальное уравнение первого порядка в частных производных (14); поэтому особого внимания заслуживает разработка такого метода нахождения функции распределения, для которого указанная выше трудность была бы несущественна. Оказывается, что такой метод можно создать, если пойти по пути дальнейшего изучения свойств функции распределения вероятности и последовательного учета этих свойств. Действительно, анализируя выражения (4), (7) и (11), заключаем, что для отыскания как равновесной, так и неравновесной функций распределения необходимо найти функцию $\rho_2(q)$ (как для равновесного, так и для неравновесного состояний) и вид функции ψ_0.

Сначала попытаемся найти функцию $\rho_2(q)$. Для этого изучим более детально свойства $3n$-кратного интеграла в выражении (3)

$$\rho_2(q) = \left[\int\limits_{(D_1)}\int\ldots\int dq_1\, dq_2, \ldots dq_{3n}\right]^{-1},$$

где область интегрирования D_1 представляет собой множество точек $6n$-мерного фазового пространства, из которых состоит фазовая траекто-

рия. Этот интеграл несколько необычен. Он $3n$-кратный, а область интегрирования D_1 является линией в $6n$-мерном фазовом пространстве. Чтобы вычислить интеграл (3), нужно область его интегрирования задать некоторым объемом в $3n$-мерном пространстве фазового пространства. Для этого необходимо, очевидно, «спроектировать» множество точек фазовой траектории $6n$-мерного фазового пространства на $3n$-мерное подпространство. После выполнения этого проектирования выражению (3) можно придать вид

$$\rho_2(q) = \left[\int\limits_{(D)}\int \ldots \int A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n})\, dq_1, dq_2, \ldots, dq_{3n}\right]^{-1}, \tag{16}$$

где D — область интегрирования, заданная уже множеством точек в $3n$-мерном подпространстве. Функция же $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n})$ имеет следующий смысл. Если фиксированной точке области D соответствует только одна точка фазовой траектории, то в этой точке $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}) = 1$, если две — то $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}) = 2$, если три — то $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}) = 3$ и т. д. Поскольку область D включает в себя только то множество точек $3n$-мерного подпространства, для которых $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}) \neq 0$, то пределы интегрирования для координат начинают играть важную роль.

Итак, функцию $\rho_2(q)$ (как для равновесного, так и для неравновесного состояния) можно найти и без решения дифференциального уравнения в частных производных (14), но для этого нужно знать функцию $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n})$ и область интегрирования D (как для равновесного, так и для неравновесного состояний). Следовательно, приходим к следующему весьма интересному заключению. Если функция $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n})$ и область интегрирования D будут нам заданы, то, производя вычисление интеграла (16), мы найдем функцию $\rho_2(q)$ уже не как функцию координат $q_1, q_2, \ldots, q_{3n}$ частиц термодинамической системы, а как функцию из пределов интегрирования, т. е. функция $\rho_2(q)$ будет представлена как функция новых независимых переменных.

Для того чтобы найти функцию $A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n})$ и область интегрирования D, весьма полезно вспомнить работу Пирогова [3], в которой было доказано, что равномерное распределение является наиболее вероятным распределением частиц (молекул) в пространстве. С целью более краткого изложения дальнейших рассуждений введем следующие обозначения: V — объем, занимаемый рассматриваемой термодинамической системой; σ_j — часть объема V, в которой не может находиться j-я частица, т. е. объем, занимаемый всеми другими частицами системы, кроме j-й; $V - \sigma_j$ — «свободная» часть объема V, «предоставленная» для движения j-й частице.

Определение. Распределение частиц (молекул) термодинамической системы в пространстве назовем равномерным, если вероятность нахождения любой частицы системы во всех точках «предоставленной» ей «свободной» части объема V одинакова; вне этой «свободной» части она тождественно равна нулю.

Предположим, что распределение частиц в пространстве равномерно. Тогда, очевидно,

$$A(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}) = 1/A_1 = \text{const}, \tag{17}$$

а область интегрирования D в интеграле (16) распадается на n частей $V - \sigma_1$, $V - \sigma_2, \ldots$, $V - \sigma_n$. Подставляя (17) в (16), находим

$$\rho_2(q) = A_1 \Big/ \prod_{j=1}^{n} (V - \sigma_j). \tag{18}$$

Если рассматриваемая термодинамическая система состоит из одинаковых частиц, то все σ_j ($j = 1, 2, \ldots, n$) равны между собой, т. е.

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \ldots \sigma_n = b, \tag{19}$$

где величина b представляет собой ту часть объема V, которую занимает $n-1$ частица системы. Если же система состоит из различных частиц, то равенства (19) будут выполняться, строго говоря, приближенно. Учитывая равенство (19) и помня сказанное выше о пределах интегрирования в выражении (16), приходим к выводу, что функцию $\rho_2(q)$ удалось представить как функцию только двух новых переменных V и b, имеющих четкое физическое содержание, т. е. выражению (18) можно придать вид

$$\rho_2(q) = \rho_2(V, b) = A_1/(V-b)^n. \tag{20}$$

Подставляя равенства (11) и (20) в (7), получим стационарную функцию

$$\rho(V, b, p) = \frac{A_1}{(V-b)^n} \exp\left[\frac{\beta_1 p_1^2}{2} + \sum_{i=2}^{3n}\left(\frac{1}{2}\sqrt{2m_i\theta}\alpha_i\beta_i p_1^2 - \beta_i p_1 p_i\right) + \right.$$
$$\left. + \psi_0\left(\frac{p_2}{\sqrt{2m_2\theta}} - \alpha_2\beta_1, \frac{p_3}{\sqrt{2m_3\theta}} - \alpha_3 p_1, \ldots, \frac{p_{3n}}{\sqrt{2m_{3n}\theta}} - \alpha_{3n}p_1\right)\right]. \tag{21}$$

Чтобы из выражения (21) найти равновесную функцию распределения, осталось отыскать еще вид произвольной функции ψ_0.

Для нахождения равновесной функции распределения вероятности необходимо задать дополнительные данные, на основании которых можно было бы определить вид произвольной функции ψ_0. Этими дополнительными данными являются, конечно, свойства функции распределения.

Рассмотрим систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия и не движущуюся как целое относительно той системы координат, в которой она изучается. Тогда функция распределения не должна, очевидно, меняться при одновременном изменении направления всех трех осей системы координат, в которой изучается термодинамическая система, на противоположные. Это требование будет удовлетворено, если функция ψ_0 будет четной функцией своих аргументов. Выберем четную функцию наиболее простого вида*

$$\rho(V, b, p) = \frac{A_1}{(V-b)^n} \exp\left[\frac{\beta_1 p_1^2}{2} - \sum_{i=2}^{3n}\left(\frac{1}{2}\sqrt{2m_i\theta}\alpha_i\beta_i p_1^2 - \beta_i p_i p_1\right) - \right.$$
$$\left. - \sum_{i=2}^{3n}\left(\frac{p_i}{\sqrt{2m_i\theta}} - \alpha_i p_1\right)^2\right] + \ln A_2, \tag{22}$$

где A_2 — некоторая постоянная. Равновесная функция распределения не должна, вероятно, также изменяться, если направление какой-нибудь одной или двух сразу осей координат изменится на противоположное. Кроме того, равновесная функция распределения не должна, очевидно, измениться, если направление импульса у одной какой-нибудь частицы изменить на противоположное, либо изменить нумерацию частиц. Этим условиям можно удовлетворить, если положить

$$\sum_{i=2}^{3n}\left(\alpha_i + \frac{1}{2}\cdot\sqrt{2m_i\theta}\alpha_i\beta_i\right) - \frac{\beta_1}{2} = \frac{1}{2m_1\theta},$$

$$\beta_i + \frac{2\alpha_i}{\sqrt{2m_i\theta}} = 0 \quad (i = 2, 3, \ldots, 3n).$$

Тогда формула (22) значительно упростится и примет вид

$$\rho(V, b, p) = \frac{A}{(V-b)^n}\cdot e^{-\sum_{i=1}^{3n}\frac{p_i^2}{2m_i\theta}}, \tag{23}$$

где обозначено

$$A = A_1 \cdot A_2.$$

Функцию (23) условимся в дальнейшем называть сглаженной равновесной функцией распределения плотности вероятности.

Постоянную A найдем из условия нормировки

$$\iint_{(D)} \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3n} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho \cdot (V, b, p)\, dp_1 dp_2 \dots dp_{3n}, \tag{24}$$

где D — та же область интегрирования, что и в интеграле (16). Подставляя функцию $\rho\ (V, b, p)$ из (23) в (24) и производя вычисление всех интегралов, найдем

$$A = (2\pi\theta)^{-\frac{3n}{2}} \prod_{j=1}^{n} m_j^{-\frac{3}{2}}; \tag{25}$$

здесь учтено, что

$$m_1 = m_2 = m_3, \quad m_4 = m_5 = m_6, \dots, m_{3n-2} = m_{3n-1} = m_{3n}.$$

Подставляя равенство (25) в (23), получим

$$\rho\ (V, b, p) = \frac{(2\pi\theta)^{-\frac{3n}{2}} \prod_{j=1}^{n} m_j^{-\frac{3}{2}}}{(V-b)^n} \cdot e^{-\sum_{i=1}^{3n} \frac{p_i^2}{2m_i\theta}}. \tag{26}$$

Переходим, наконец, к выяснению физического содержания постоянной величины θ. Если функцию $\rho\ (V, b, p)$ проинтегрировать по всем возможным значениям координат частиц $q_1; q_2, \dots, q_{3n}$ и по всем возможным значениям составляющих их импульсов, кроме одной, например первой, то получим функцию распределения составляющих импульсов одной из частиц системы, т. е. распределение Максвелла

$$\rho\ (p_1, p_2, p_3) = (2\pi m_1\theta)^{-\frac{3}{2}} e^{\sum_{i=1}^{3n} \frac{p_i^2}{2m_1\theta}}. \tag{27}$$

Сравнивая (27) с известной формулой Максвелла [4], заключаем, что они совпадают, если положить

$$\theta = kT, \tag{28}$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Заключение. Если частицы (молекулы) рассматриваемой термодинамической системы распределены в пространстве равномерно, то после подстановки выражения (28) в (26) получим окончательную формулу для нормированной сглаженной равновесной функции распределения вероятности

$$\rho\ (V, b, p) = \frac{(2\pi kT)^{-\frac{3n}{2}} \prod_{j=1}^{n} m_j^{-\frac{3}{2}}}{(V-b)\,n} e^{-\sum_{i=1}^{3n} \frac{p_i^2}{2m_i kT}}.$$

Литература

1. *А. Я. Кубецкий.* Наст. сборник, стр. 61.
2. *Н. М. Гюнтер.* Интегрирование уравнения первого порядка в частных производных. М., ОНТИ, 1935.
3. *Н. Н. Пирогов.* Ж. русск. физ.-хим. об-ва, 1889, т. 21, № 2.
4. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Статистическая физика. М.— Л., Гостехиздат, 1951.

А. Я. КУБЕЦКИЙ

СРЕДНЕЕ ПО ВРЕМЕНИ И ФАЗОВОЕ СРЕДНЕЕ

В статистической физике важную роль играет соотношение между временным и фазовым средними. В настоящей статье будет доказано, что среднее по времени от любой механической величины равняется ее фазовому среднему. В дальнейшем для доказательства этой теоремы нам потребуются следующие известные результаты статистической механики [1].

1. Пусть имеем механическую систему, состоящую из n тел, движение которых описывается каноническими уравнениями Гамильтона

$$dq_i/dt = \partial \mathrm{H}/\partial p_i; \qquad dp_i/dt = -\partial \mathrm{H}/\partial q_i + Q_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, 3n), \tag{1}$$

где q_i и p_i — канонические переменные, H — функция Гамильтона, Q_i — проекции равнодействующей всех непотенциальных сил, действующих на соответствующую частицу.

Предположим, что правые части системы (1) удовлетворяют условиям теоремы существования и единственности решения. Тогда в соответствии с теоремой существования и единственности [2] общее решение системы (1) можно записать в виде

$$q_i = f_i(t, C_1, C_2, \ldots, C_{6n}), \quad p_i = f_{3n+i}(t, C_1, C_2, \ldots, C_{6n}) \quad (i = 1, 2, \ldots 3n), \tag{2}$$

где C_1, C_2,..., C_{6n} — произвольные постоянные интегрирования.

Предположим далее, что одно из $3n$ выражений (2) для q_i, например, первое, можно решить относительно времени t, т. е.

$$t = \varphi(q_1, C_1, C_2, \ldots, C_{6n}). \tag{3}$$

Подставляя выражение (3) в (2), получим

$$\begin{aligned} q_i &= \psi_i(q_1, C_1, C_2, \ldots, C_{6n}) \qquad (i = 2, 3, \ldots, 3n), \\ p_i &= \psi_{3n+i}(q_1, C_1, \ldots, C_{6n}) \qquad (i = 1, 2, \ldots, 3n). \end{aligned} \tag{4}$$

Рассмотрим воображаемое $6n$-мерное пространство, вдоль осей которого будем откладывать значения канонических переменных q_i, p_i ($i = 1,2,\ldots, 3n$). Такое $6n$-мерное пространство обычно называют фазовым пространством.

Динамическое состояние рассматриваемой механической системы изобразится точкой в фазовом пространстве, которую называют изображающей фазовой точкой или просто фазовой точкой. С течением времени состояние механической системы изменяется. Этому изменению состояния соответствует движение фазовой точки в фазовом пространстве. Линию, которую описывает при своем движении фазовая точка, называют фазовой траекторией. Система алгебраических равенств (4) представляет собой не что иное, как уравнение этой фазовой траектории.

2. Функцию $\rho(t', q, p)$, где q — совокупность координат $q_1, q_2, \ldots, q_{3n}$ частиц, p — совокупность $p_1, p_2, \ldots, p_{3n}$ их импульсов, будем называть функцией распределения вероятности состояния рассматриваемой механической системы или коротко функцией распределения вероятности. Следовательно, функция распределения вероятности $\rho(t', q, p)$ имеет следующий физический смысл: величина $\rho(t', q, p)\, dqdp$ пропорциональна вероятности того, что в данный момент времени фазовая точка, изображающая состояние изучаемой механической системы, лежит в элементе фазового объема $dqdp$.

Функция распределения вероятности $\rho(t', q\ p)$ согласно определению равна нулю во всех точках фазового пространства, кроме множества точек фазовой траектории, на которых, в частности, значения ее в соответствии с теоремой Лиувилля постоянны, т. е. она является интегралом движения

$$\rho(t', q, p) = \text{const} = h, \tag{5}$$

если на тела механической системы действуют только потенциальные силы.

3. Весьма плодотворным оказывается рассмотрение равенств (4) в $(6n-1)$-мерном пространстве, которое позволяет для выделения фазовой траектории построить δ-функцию и судить о ее значениях на множестве точек фазовой траектории. В $(6n-1)$-мерном пространстве, вдоль осей которого откладываются значения переменных $q_2, q_3, \ldots, q_{3n}, p_1, \ldots, p_{3n}$ равенства (4), определяют лишь одну точку $(\psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_{6n})$. Этой точке отвечает бесконечное множество точек $6n$-мерного фазового пространства, образующих фазовую траекторию.

Согласно определению [3], дельта-функция $\delta(x - x_0)$ равна нулю всюду, кроме одной (особой) точки x_0. В этой точке она равна бесконечности и обладает интегралом, равным единице. Подразумевая под x произвольную точку $(q_2, q_3, \ldots, q_{3n}, p_1, \ldots, p_{3n})$ $(6n-1)$-мерного пространства, а под x_0 — указанную выше особую точку $(\psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_{6n})$ этого же пространства, определяемую уравнениями (4), получим

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\ldots\int_{-\infty}^{\infty}\delta(q_2-\psi_2, q_3-\psi_3, \ldots, p_{3n}-\psi_{6n})\cdot dq_2 dq_3, \ldots, dp_{3n} = 1 \tag{6}$$

и для любой интегрируемой функции $F(q_2, q_3, \ldots, p_{3n})$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\ldots\int_{-\infty}^{\infty}F(q_2, q_3, \ldots, p_{3n})\,\delta(q_2-\psi_2, q_3-\psi_3, \ldots, p_{3n}-$$

$$-\psi_{6n})\,dq_2 dq_3, \ldots, dp_{3n} = F(\psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_{6n}). \tag{7}$$

Поскольку особой точке $(6n-1)$-мерного пространства эквивалентно бесконечное множество точек $6n$-мерного фазового пространства, образующих фазовую траекторию, а дельта-функция $\delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3 \ldots, p_{3n} - \psi_{6n})$ равна нулю всюду во всем $(6n-1)$-мерном пространстве, кроме особой точки, то в $6n$-мерном фазовом пространстве она также всюду равна нулю, кроме множества точек фазовой траектории. Исходя из определения δ-функции, ничего конкретного о ее значениях на множестве точек, составляющих фазовую траекторию, сказать нельзя. А поскольку до настоящего времени было использовано только определение δ-функции, то можно утверждать, что значения δ-функции на множестве точек фазовой траектории являются произвольными, но такими, чтобы для любой интегрируемой функции $\varphi'(q_1)$ выполнялось, например, следующее равенство

$$\int_{a}^{b}\int_{-\infty}^{\infty}\ldots\int_{-\infty}^{\infty}\varphi'(q_1)\,\delta(q_2-\psi_2, q_3-\psi_3, \ldots, p_{3n}-$$

$$-\psi_{6n})\,dq_1 dq_2, \ldots, dp_{3n} = \varphi(b) - \varphi(a), \tag{8}$$

где через $\varphi'(q_1)$ обозначена производная от $\varphi(q_1)$ по q_1.

4. Если физическая величина задана как функция времени $F(t)$, то среднее ее значение $\bar{F}$ по времени равно [1]

$$\bar{F} = \frac{1}{t'}\cdot\int_0^{t'}F(t)\,dt, \tag{9}$$

где t' — промежуток времени, на протяжении которого производится усреднение.

Физические величины, важные для статистической физики, задать в функции времени невозможно, они легко задаются как функции $F(q, p)$ канонических переменных (координат и импульсов всех частиц системы). При вычислении средних величин важное значение приобретает следующая теорема.

Теорема. Среднее по времени любой величины F, которая характеризует состояние механической системы, равно фазовому среднему, т. е. необходимо доказать, что

$$\frac{\int_0^{t'} F(t)\,dt}{t'} = \frac{\int_{-q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} F(q, p)\,\rho(t', q, p)\,dq dp}{\int_{q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(t', q, p)\,dq\,dp}, \tag{10}$$

где $F(t)$ — произвольная физическая величина, представленная как функция времени; $F(q, p)$ — та же величина, представленная как функция канонических переменных; $\rho(t', q, p)$ — функция распределения вероятности; пределы интегрирования $q_0 = f_1(0)$ и $f_1(t')$ определяются из (2) при $i = 1$.

Доказательство. Подставляя в выражение (9) среднее по времени значение произвольной физической величины

$$\bar{F} = \frac{\int_0^{t'} F(t)\,dt}{t'} = \frac{\int_0^{t'} F(t)\cdot 1\cdot dt}{\int_0^{t'} 1\cdot dt} \tag{11}$$

вместо единицы, стоящей под знаком интегралов, ее значение по формуле (6), получим

$$F = \frac{\int_0^{t'} F(t) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \dots, p_{3n} - \psi_{6n})\,dq_2 dq_3 \dots dp_{3n} dt}{\int_0^{t'} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \dots, p_{3n} - \psi_{6n})\,dq_2 dq_3 \dots dp_{3n} dt},$$

или

$$\bar{F} = \frac{\int_0^{t'} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} F(t)\,\delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \dots, p_{3n} - \psi_{6n})\,dt dq_2 dq_3 \dots dp_{3n}}{\int_0^{t'} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \dots, p_{3n} - \psi_{6n})\,dt dq_2 dq_3 \dots dp_{3n}}. \tag{12}$$

Используя выражения (2) и (3), произведем в равенстве (12) замену переменной интегрирования

$$\bar{F} = \frac{\int_{q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} F(t)\,\delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \dots, p_{3n} - \psi_{6n})\,\varphi'_{q_1}(q_1)\,dq_1 dq_2}{\int_{q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \dots, p_{3n} - \psi_{6n})\cdot\varphi'_{q_1}(q_1)\,dq_1 dq_2} \cdot$$

$$\cdot \frac{dq_3 \dots dp_{3n}}{dq_3 \dots dp_{3n}}, \tag{13}$$

где обозначено $q_{1/t=0} = 0 = q_0$, $q_{1/t=t'} = f_1(t')$, $\varphi'_{q_1}(q_1)$ — производная от $\varphi(q_1)$ по q_1 (предполагаем, что она существует). Но физическая величина F на практике легко задается как функция $F(q_1, q_2, \ldots, p_{3n})$ всех канонических переменных. Поэтому выражение (13) примет вид

$$\overline{F} = \frac{\int_{q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} F(q_1, q_2, \ldots, p_{3n})\, \varphi'_{q_1}(q_1) \cdot \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \ldots, p_{3n} - \psi_{6n})\, dq_1 dq_2 \ldots dp_{3n}}{\int_{q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} \varphi'_{q_1}(q_1)\, \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \ldots, p_{3n} - \psi_{6n})\, dq_1 dq_2 \ldots dp_{3n}} \qquad (14)$$

Вспоминая изложенные выше свойства δ-функции, заключаем, что функция $\varphi'_{q_1}(q_1)\, \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \ldots, p_{3n} - \psi_{6n})$ равна нулю всюду во всем фазовой пространстве, кроме множества точек фазовой траектории, где значения этой функции могут быть произвольными (в силу произвольности значений δ-функции), но так, чтобы равенство (8) было безусловно удовлетворено. Кроме того, функция распределения вероятности механической системы $\rho(t', q_1, q_2, \ldots, p_{3n})$ также равна нулю во всем фазовом пространстве, кроме множества точек фазовой траектории [см., например, формулу (5)]. Поэтому вполне естественно значения функции $\varphi'_{q_1}(q_1)\, \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \ldots, p_{3n} - \psi_{6n})$ вдоль фазовой траектории принять пропорциональными функции распределения вероятности, т. е. положить

$$\varphi'(q_1)\, \delta(q_2 - \psi_2, q_3 - \psi_3, \ldots, p_{3n} - \psi_{6n}) = \lambda \cdot \rho(t', q_1, q_2, \ldots, p_{3n}), \qquad (15)$$

где λ — коэффициент пропорциональности. Действительно, если коэффициент пропорциональности принять равным

$$\lambda = \frac{\varphi(b) - \varphi(a)}{\int_a^b \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(t', q_1, q_2, \ldots, p_{3n})\, dq_1 dq_2 \ldots, dp_{3n}}, \qquad (16)$$

то условие (8) будет удовлетворено для любых пределов интегрирования a и b, в том числе при $a = q_0$ и $b = f_1(t')$. Если же функция распределения вероятности $\rho(t', q_1, q_2, \ldots, p_{3n})$ будет нормированной, то (16) примет вид

$$\lambda = \varphi(b) - \varphi(a).$$

Подставляя выражение (15) в (14), находим

$$\overline{F} = \frac{\int_{q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} F(q_1, q_2, \ldots, p_{3n})\, \rho(t', q_1, q_2, \ldots, p_{3n})\, dq_1 dq_2 \ldots dp_{3n}}{\int_{q_0}^{f_1(t')} \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(t', q_1, q_2, \ldots, p_{3n})\, dq_1 dq_2 \ldots dp_{3n}}$$

или, учитывая принятые при формулировке теоремы обозначения, получим

$$\overline{F} = \frac{\int\limits_{q_0}^{f_1(t')} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \dots \int\limits_{-\infty}^{\infty} F(q, p)\, \rho(t', q, p)\, dq\, dp}{\int\limits_{q_0}^{f_1(t')} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \dots \int\limits_{-\infty}^{\infty} \rho(t', q, p)\, dq\, dp}. \qquad (17)$$

Сравнивая равенства (11) и (17), получаем уравнение (10), т. е. теорема доказана.

Литература

1. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Статистическая физика. М.— Л., Гостехиздат, 1951.
2. *В. В. Степанов.* Курс дифференциальных уравнений. М., Гостехиздат, 1953.
3. *И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов.* Обобщенные функции и действия над ними. Вып. 1. М., Физматгиз, 1959.

К. А. ПУТИЛОВ

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ КАРТИНА СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(К применению метода термодинамического подобия)

СУЩНОСТЬ ЗАДАЧИ И ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Чтобы метод термодинамического подобия можно было успешно применять к металлам, сплавам и многочисленным интерметаллическим соединениям, нужно было бы иметь достаточно надежные сведения о зависимости энергии и энтропии от параметров состояния и химической природы металлов.

Несмотря на огромное число публикаций по металлофизике, посвященных специальным вопросам (в особенности анализу электрических и магнитных свойств металлов), наши знания об основных термодинамических свойствах металлов по-прежнему остаются неудовлетворительными [1—4]. Важно и, по-видимому, можно восполнить этот пробел, не ожидая, когда будет создана строгая и всеобъемлющая статистическая теория металлов.

Для этого, не стремясь к охвату слишком сложных электрофизических особенностей металлов, следовало бы развить «полуэмпирическую» картину строения металлов. При этом нужно стремиться с достаточной точностью количественно охарактеризовать эту картину, используя всего лишь два-три структурно-химических параметра, которые вместе с тем должны были бы служить безразмерными критериями подобия металлов.

Ниже и сделана попытка решить эту задачу.

Предлагаемая картина строения металлов подсказана некоторыми наиболее принятыми ныне теоретическими заключениями. Но они по возможности упрощены, насколько это позволяют данные опыта. При этом имеются в виду только термодинамические свойства металлов; что же касается электрических и магнитных свойств, то они здесь почти не рассматриваются.

В качестве исходных положений приняты: во-первых, теорема о вириале (или, что в итоге дает в данном случае тот же результат, теорема о минимуме свободной энергии в сочетании с теоремой Нернста) и, во-вторых, квантовомеханическая теорема Геллмана — Фейнмана, применение которой к металлам приводит к утверждению, что после того как квантовомеханическим расчетом найдено распределение электронной плотности в металле, расчет может уже производиться в основном классически, как кулоновское взаимодействие.

Это кулоновское взаимодействие (электронов с ионами, электронов с электронами и ионов с ионами) осложнено, однако, репульсионным потенциалом отталкивания электронных оболочек ионов. Кроме того, для определения энергии движения электронов сохраняется необходимость учитывать заключения статистики Ферми.

Наряду с указанными теоремами в качестве исходных приняты еще три предположения, менее надежные, но, по-видимому, достаточно близкие к истине, чтобы стоило обстоятельно проверить их пригодность.

Первое предположение. При сочленении атомов металла (при конденсации паров в металлический кристалл) энергетические уровни валентных электронов, несомненно, повышаются. Хотя эти электроны полностью и не отщепляются от «отцовских атомов» (а сохраняют с ними некоторую связь), но в какой-то мере они «коллективизируются». Разрыхление связи валентных электронов с ионным остовом отцовского атома происходит вследствие притяжения этих электронов к другим атомам (ионам) металла. Притяжение к соседним атомам стремится вырвать валентные электроны из отцовского атома. Разрыхление (ослабление) связи валентных электронов с ионным остовом отцовского атома происходит в такой мере, в какой эта связь *заменяется* связью тех же электронов со всеми другими соседними и более удаленными частицами металла.

Поэтому, если представить среднюю потенциальную энергию электрона в металле $\varphi^{эл}$ как сумму энергии взаимодействия с отцовским атомом ($\varphi^{эл}_{отц.\,ат}$) и энергии взаимодействия со всеми остальными частицами металла ($\varphi^{эл}_{др.\,част}$)

$$\varphi^{эл} = \varphi^{эл}_{отц.\,ат} + \varphi^{эл}_{др.\,част},$$

то, по-видимому, допустимо предположить, что в итоге энергия электрона (отдельно как потенциальная, так и кинетическая) в металле в равновесном состоянии при 0° К остается приблизительно такой же, какой она была для тех же электронов в разобщенных атомах металла:

$$\varphi^{эл} = \varphi^{эл}_{отц.ат} + \varphi^{эл}_{др.\,част} \approx \varphi^{эл}_{в\,изол.\,ат}. \qquad (1)$$

Нужно подчеркнуть, что сказанное относится именно к энергии (средней) одного электрона, а не к суммарной потенциальной энергии всей совокупности $N\eta$ электронов. Для разобщенных (изолированных друг от друга) атомов суммарная потенциальная энергия равна $N\eta\varphi^{эл}_{в\,изол.\,ат}$. Но для тех же $N\eta$ электронов в металле $П^{эл} = N/2 \cdot \eta\varphi^{эл}$. Или, что то же, поскольку $\varphi^{эл}$ есть энергия взаимодействия электрона со всеми остальными частицами, то средняя потенциальная энергия, приходящаяся на один электрон, $П^{эл}/N\eta$, составляет $1/2 \cdot \varphi^{эл}$.

Таким образом,

$$П^{эл} = \frac{1}{2} \cdot N\eta\varphi^{эл}_{в\,изол.\,ат}.$$

Другая половина суммарной потенциальной энергии валентных электронов в изолированных атомах превращается при конденсации паров металла в потенциальную энергию ионов в металлическом кристалле $П^{ион}$, которая, как мы увидим ниже, превышает (по абсолютной величине) $П^{эл}$ приблизительно на теплоту сублимации.

Кинетическую энергию электрона в металле ε (так же как и его потенциальную энергию, но несколько более условно) можно представить как сумму двух слагаемых: энергии, которая вириально сопряжена с внутриатомным взаимодействием ($\varepsilon_{отц.\,ат}$), и энергии ($\varepsilon_{Ф}$), которая вириально сопряжена с взаимодействием электрона (как коллективизированного) со всеми другими частицами в металле:

$$\varepsilon = \varepsilon_{отц.\,ат} + \varepsilon_{Ф} \approx \varepsilon_{в\,изол.\,ат}. \qquad (2)$$

Если через V_i обозначить потенциал ионизации i-го валентного электрона в изолированном атоме металла, то по теореме о вириале средняя

потенциальная энергия валентных электронов

$$\varphi^{эл}_{в\ изол.\ ат} = -\frac{2}{} \cdot \sum_{1}^{\eta} V_i,$$

а их средняя кинетическая энергия

$$\varepsilon_{в\ изол.\ ат} = \frac{1}{\eta} \cdot \sum_{1}^{\eta} V_i. \tag{3}$$

Поскольку предположено, что в металле $\varphi^{эл}$ и ε остаются такими же, то

$$\varepsilon^{эл} = \frac{1}{2} \cdot N\eta\varphi^{эл} = -N\sum_{1}^{\eta} V_i \quad \text{и} \quad E = N\eta\varepsilon = N\sum_{1}^{\eta} V_i, \tag{4}$$

так что

$$\varepsilon^{эл} + E = 0. \tag{5}$$

Это, однако, не означает, конечно, равенства в среднем нулю полной энергии отдельного электрона в металле:

$$\varphi^{эл} + \varepsilon = \frac{2\Pi^{эл}}{N\eta} + \frac{E}{N\eta} = \frac{\Pi^{эл}}{N\eta} = -\frac{1}{\eta}\sum_{1} V_i. \tag{6}$$

Второе предположение. Вторая часть кинетической энергии в формуле (2) ε_Φ присуща электрону как «относительно свободной» частице. Мы предположим поэтому, что указанная вторая часть кинетической энергии электрона приближенно выражается формулой Ферми

$$\varepsilon_\Phi \approx \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N\eta}{8\pi v_{св}}\right)^{2/3} = \frac{c\eta^{2/3}}{v_{св}^{2/3}}, \tag{7}$$

где $c = 15{,}65$ *эв*; η — валентность в металлическом состоянии (т. е. число «отчасти коллективизированных» электронов на 1 атом); $v_{св}$ — свободный грамм-атомный объем металла (т. е. объем за вычетом той его доли, которая остается недоступной для движения отчасти коллективизированных электронов).

Если бы η валентных электронов были полностью оторваны от своих отцовских атомов, и поэтому остовы атомов можно было бы считать η-валентными ионами, то объем в формуле (7) можно было бы вычислить по соотношению

$$v_{св} = N\left[\delta^3 - \frac{4}{3}\pi r_\eta^3\right], \tag{7}$$

где δ — длина ребра элементарной ячейки, содержащей 1 атом металла: r_η — радиус η-валентного иона металла.

К сожалению, соотношение (7) в нашем случае совершенно не применимо, так как в металлах нет η-валентных ионов; все или почти все валентные электроны в какой-то мере остаются связанными со своими отцовскими атомами. Очевидно, поэтому иону в металле должен быть приписан несравненно больший объем, чем $4/3 \cdot \pi r_\eta^3$, однако меньший, чем $4/3 \cdot \pi r^3$, где r — радиус нейтрального атома металла.

Может показаться, что нет иного выхода, как введение особого параметра, характерного для каждого металла и определяющего свободный

объем в металле. Понятно, что введение такого нового параметра крайне нежелательно. Это почти устраняло бы формулу (7), к которой пришлось бы обращаться только для вычисления свободного объема.

Расчеты показали, что поправка, вносимая учетом свободного объема, для разных металлов одинаковой валентности пропорциональна уточняемой величине, а при сопоставлении металлов, отличающихся по положению в периодической системе, эта поправка изменяется ступенчато и существенна она только для металлов четных групп, тогда как почти для всех металлов нечетных групп ею можно пренебречь.

Таким образом, оказалось, что с удовлетворительным приближением формулу Ферми (7) можно применять в металлофизических расчетах с простым корректирующим коэффициентом γ в числителе и полным атомным объемом v (в степени $^2/_3$) в знаменателе, т. е. в виде

$$*E = N\eta\varepsilon_\Phi = \frac{\gamma C \eta^{5/3}}{v^{2/3}}, \qquad (7')$$

где $C = 15{,}65$ *фв*.

Значения корректирующего коэффициента γ приведены в табл. 1 вместе с числом отчасти коллективизированных электронов η, которое, как правило, совпадает с валентностью металла; как видно из таблицы, это простое правило нарушается в основном для переходных и «благородных» металлов и для некоторых полупроводников.

Таблица 1

Значения чисел η и γ

$\eta = 1$ для металлов группы а, а также As и Se	$\eta = 4$ для групп IVа и IVб, а также Pd и Ag
$\eta = 2$ для групп IIа и IIб, а также Te	$\eta = 5$ для групп Va и U, а также Ru, Rh и Au
$\eta = 3$ для групп IIIа и IIIб, а также Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Sb	$\eta = 6$ для Mo, W и Pt
	$\eta = 7$ для (Re?) и Jr

$\gamma = 1$ для металлов нечетных групп (кроме Cu, Ag, Au, Nb и Ta);
$\gamma = 1{,}25$ для металлов групп IV, VI (кроме W) и нижней триады VIII, а также Cu и Nb;
$\gamma = 1{,}4$ для металлов двух верхних триад группы VIII, а также Ag, Au, Ta и W;
$\gamma = 2{,}0$ для группы II (кроме Re, для которого $\gamma = 1{,}0$)

Здесь следует отметить, что вследствие кулоновской природы сил, связывающих электрон с ионным остовом отцовского атома, и в силу относительной замкнутости атомной системы по теореме о вириале

$$\Phi^{эл}_{отц.ат} = -2\varepsilon_{отц.ат}.$$

Аналогичное соотношение справедливо и между величинами $\Phi^{эл}_{др.част}$ и ε_Φ:

$$\Phi^{эл}_{др.\,част} = -2\varepsilon_\Phi, \qquad (8)$$

Третье предположение. Необходимо еще выбрать наиболее надежную форму репульсионного потенциала. Период увлечения экспоненциальной формой этого потенциала, видимо, закончился. Теперь, следуя Леннард-Джонсу, чаще всего пользуются формой Грюнейзена B/R^n с целочисленными значениями n, преимущественно от 8 до 12. При этом, однако, утрачивается ценное заключение из данных опыта, что в действительности показатель степени всегда близок к значению $n = 9$ и что при указанном

значении n константа B пропорциональна произведению чисел электронов, связанных с каждым из взаимодействующих ионов.

Такая специализированная форма репульсионного потенциала была предложена еще до публикаций Леннард-Джонса [5]. Недавно было подтверждено, что именно эта форма репульсионного потенциала позволяет с наибольшей точностью предвычислять межатомные расстояния в ионных кристаллах и энергию этих кристаллов [6]. Ранее эта форма репульсионного потенциала с успехом была использована в термодинамике жидкостей [7]. Она же (с квадратичным числом $n' = 18$) подсказала А. И. Бачинскому открытый им замечательный по простоте и точности закон сжимаемости жидкостей [8], оказавшийся не менее точным и для твердых тел [9].

На основании сказанного мы и здесь примем, как наиболее надежное, нижеследующее выражение энергии взаимоотталкивания электронных оболочек ионов:

$$\Pi^{\text{реп}} = \frac{N}{2} \cdot \frac{B}{R^9}, \tag{9}$$

где R — кратчайшее межатомное расстояние в решетке металла;

B — константа, пропорциональная произведению чисел электронов, связанных с каждым из взаимодействующих ионов, что корректируется умножением на так называемые «архитектурные коэффициенты» γ-ионов; таким образом, для металлов

$$B = \beta(Z - \eta)^2 \gamma^2 B_0; \tag{9'}$$

здесь β — структурный коэффициент, аналогичный коэффициенту Маделунга (β немного превосходит антураж); Z — порядковый номер; η — валентность иона.

ТРИ ГЛАВНЫХ ПАРАМЕТРА

Средний коэффициент λ связанности электронов. В изолированном атоме металла энергия i-го валентного электрона на его нормальном энергетическом уровне выражается (в электрон-вольтах) через потенциал ионизации V_i, взятый с обратным знаком. В металлическом кристалле энергия того же электрона в отцовском атоме (теперь уже в среднем для всех атомов) повышается вследствие совокупного действия всех окружающих частиц до величины $-\lambda_i V_i$, где коэффициент λ_i (всегда положительный и меньше единицы) мы будем называть коэффициентом связанности электрона.

В многовалентных металлах не только потенциалы ионизации, но и коэффициенты связанности для «первых», «вторых» и т. д. валентных электронов могут быть неодинаковыми. Но оказывается, что и в этом случае для решения ряда задач достаточно ввести в вычисления только один усредненный коэффициент связанности валентных электронов λ, определяемый соотношением

$$\sum_1^{\eta} \lambda_i V_i = \lambda \Sigma V_i. \tag{10}$$

Суммарная энергия уровней валентных электронов в их отцовских атомах составляет для всех $N\eta$ отчасти коллективизированных электронов величину $-N\lambda\Sigma V_i$, а в среднем на один электрон величину $-\lambda \frac{1}{\eta} \Sigma V_i$. Поэтому и в соответствии с теоремой о вириале средняя потенциальная

энергия взаимодействия электрона с ионным остовом отцовского атома составляет

$$\varphi^{эл}_{отц.\ ат} = -2\frac{\lambda}{\eta}\sum_{1}^{\eta} V_i, \tag{11}$$

тогда как сопряженная с ней часть кинетической энергии электрона

$$\varepsilon_{отц.\ ат} = \frac{\lambda}{\eta}\sum_{1}^{\eta} V_i. \tag{11'}$$

Случаи, когда вместо усредненного по равенству (10) коэффициента связанности возникает необходимость учитывать отдельно значения λ_1, λ_2 и т. д. (например, расчет электротермических свойств металлов), в данной статье не рассмотрены.

Структурный маделунговский коэффициент α металлов. Формально структурный коэффициент α металлов может быть введен аналогично тому, как это принято для ионных кристаллов:

$$П^{кул} = -\frac{N}{2}\cdot\frac{\alpha\eta^2 e^2}{R}. \tag{12}$$

Но, может быть, правильнее соотношение (12) относить не ко всей кулоновской энергии металла, а только к той ее части $П^{ион}$, которая представляет собой потенциальную энергию взаимодействия ионов с остальными ионами и со всеми отчасти коллективизированными электронами:

$$П^{ион} = -\frac{N}{2}\frac{\alpha^{ион}\eta^2 e^2}{R}. \tag{12'}$$

Понятно, что структурные коэффициенты α и $\alpha^{ион}$ для металлов вычислить труднее, чем для ионных кристаллов. Для ионных кристаллов задача решается простым суммированием по Маделунгу или преобразованием сумм по Эвальду и т. д. В металлах же главную роль играет взаимодействие ионов с пространственно размазанным электронным зарядом, и поэтому для одного и того же типа кристаллической решетки значения структурного маделунговского коэффициента α (или $\alpha^{ион}$) будут заведомо различны, если неодинаковы (для сопоставляемых металлов) картины распределения электронной плотности. Можно сказать, что величина α (а также $\alpha^{ион}$) является количественной (энергетической) характеристикой всей сколь угодно сложной картины пространственного распределения заряда коллективизированных (вернее, отчасти коллективизированных) электронов.

Как показано ниже, маделунговские коэффициенты α и $\alpha^{ион}$ металлов легко определяются по экспериментальным данным для теплот сублимации и потенциалов ионизации.

Архитектурные коэффициенты γ. Как уже было отмечено в связи с формулами (9) и (9′), строение электронных оболочек ионов металла в избранном нами методе расчета учитывается особыми «архитектурными» коэффициентами, которые для некоторых катионов близки к единице. Система этих архитектурных коэффициентов для ионов разной значности пока установлена только путем вычисления энергии ионных кристаллов и равновесных межатомных расстояний в ионных кристаллах и в ионных молекулах [7]. Из аналогичных вычислений для металлов должна получиться приблизительно та же самая система архитектурных коэффициентов ионов, которая установлена из расчета ионных кристаллов. Однако могут наблюдаться и расхождения, поскольку в металлах валентные элект-

роны отщепляются не полностью. Естественно, что при большой связанности валентного электрона (например, при λ порядка 0,5) строение электронной оболочки должно сильно отличаться от характерного для ионных кристаллов случая, когда $\lambda \approx 0$.

ЭНЕРГИЯ МЕТАЛЛА И ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ

В энергию металла U в основном входят: энергия кулоновского взаимодействия частиц $П^{кул}$; энергия движения частиц E; энергия взаимного отталкивания электронных оболочек ионов $П^{ион}$. Таким образом,

$$U = П^{кул} + E + П^{реп}. \qquad (13)$$

Поскольку электроны только отчасти коллективизированы, а отчасти они остаются связанными с их отцовскими атомами (если $\lambda \neq 0$), то возникает вопрос: нужно ли включать в энергию металла величину энергии валентных электронов в их отцовских атомах, т. е. величину $U^{эл}_{отц.\ ат} = N(\varphi^{эл}_{отц.\ ат} + \varepsilon_{отц.\ ат})$, которая, согласно формулам (11) и (11)′, равна

$$U^{эл}_{отц.\ ат} = -\lambda N \sum_{1}^{\eta} V_i.$$

Решение этого вопроса зависит от того, что́ мы будем понимать под энергией металла.

Вследствие неполной коллективизации электронов возможна двойственность в трактовке термина «энергия металла».

Мы можем понимать под энергией U металла, взятой с обратным знаком, работу, которую нужно затратить, чтобы расчленить металлический кристалл на неподвижные и бесконечно распыленные в пространстве электроны и ионы. Очевидно, эта работа равна взятой с обратным знаком потенциальной энергии взаимодействия частиц, т. е. $(-П^{кул} - П^{реп})$, за вычетом энергии их движения E:

$$(-U) = -П^{кул} - П^{реп} - E,$$

что совпадает с (13).

При этом как в $П^{кул}$, так и в E учитывается энергия валентных электронов в отцовских атомах [согласно формулам (1) и (2)].

Но можно было бы также согласиться под энергией $^*U$ металла, взятой с обратным знаком, понимать величину работы, которую нужно затратить, чтобы получить систему неподвижных и распыленных в бесконечном пространстве атомов металла, которые при мгновенном разрыве межатомных связей неизбежно окажутся в возбужденном состоянии, так как в металле энергия валентных электронов равна $-\lambda N \sum_{1}^{\eta} V_i$, а в разобщенных атомах при их нормальном состоянии она меньше и равна $-N \sum_{1}^{\eta} V_i$.

При такой трактовке энергии металла величину $^*U$, аналогичную (13), можно представить как сумму:

$$^*U = {}^*П^{кул} + {}^*E + П^{реп}. \qquad (14)$$

В этом случае ни в $^*П^{кул}$, ни в $^*E$ энергии валентных электронов в отцовских атомах (потенциальная $-2\lambda N \Sigma V_i$ и кинетическая $+\lambda N \Sigma V_i$) не входят.

Вообще условимся в дальнейшем кулоновские потенциальные энергии без энергии взаимодействия в отцовском атоме обозначать теми же символами со звездочкой наверху слева: $*П^{кул}$, $*П^{ион}$, $*П^{эл}$:

$$*П^{эл} = \frac{1}{2} N\eta \cdot {}^*\varphi^{эл}; \qquad *П^{ион} = \frac{1}{2} N {}^*\varphi^{ион}.$$

Сопоставляя выражения (13) и (14), мы видим, что

$$U = {}^*U - \lambda N \sum_1^\eta V_i. \tag{15}$$

Заметим, что в (14) величина $*E$ представляет собой энергию движения электронов как коллективизированных частиц, т. е. энергию их движения, сопряженную с их взаимодействием с окружающими ионами, которая по (7″) определяется формулой Ферми ($*E = N\eta\varepsilon_\Phi$).

Руководствуясь первым пониманием энергии U металла, можно рассуждать так. Чтобы получить систему неподвижных и бесконечно разобщенных электронов и ионов, нужно затратить работу $(-U)$. Но то же состояние можно получить, затратив сначала в равновесном процессе теплоту сублимации $L^{субл}$ и затем ионизировав атомы разреженных паров металла, на что уйдет работа $N\Sigma V_i$. Таким образом,

$$-U = L^{субл} + N \sum_1^\eta V_i. \tag{16}$$

При второй трактовке энергии $*U$ металла приведенное рассуждение приобретает следующий вид: на разрыв межатомных связей затрачивается работа $(-*U)$, при этом получаются неподвижные, разобщенные, но возбужденные атомы металла, на ионизацию которых нужно затратить еще работу $\lambda N\Sigma V_i$; в итоге реализуется то же самое состояние ионизированного газа, к которому приводит, как только что указывалось, затрата работы $L^{субл} + N\Sigma V_i$; стало быть,

$$-{}^*U + \lambda N \sum_1^\eta V_i = L^{субл} + N \sum_1^\eta V_i,$$

т. е.

$$-{}^*U = L^{субл} + (1-\lambda) N \sum_1^\eta V_i. \tag{17}$$

Эта формула, благодаря (15), прямо получается из (16).

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ 0° К

При 0° К можно пренебречь (с приближением до одного процента) нулевой энергией колебания ионов и считать, что вся энергия движения E частиц металла в (13) представляет собой кинетическую энергию электронов, которая, согласно (2), равна

$$E = \lambda N \sum_1^\eta V_i + {}^*E, \tag{18}$$

где

$${}^*E = N\eta\varepsilon_\Phi = \gamma C \eta^{5/3} / v^{2/3}.$$

Суммарно эта энергия по теореме о вириале определяется уравнением

$$2E = 3pv - \Sigma\vec{r}\vec{F}, \tag{19}$$

которое для малых давлений ($p \approx 0$) приводит к соотношению

$$2E = -\Pi^{\text{кул}} - 9\Pi^{\text{реп}}, \tag{20}$$

или, что то же,

$$-U = E + 8\Pi^{\text{реп}}. \tag{21}$$

К уравнениям (20) и (21) можно прийти так же, как к следствию теоремы о минимуме свободной энергии. Действительно, поскольку по закону Нернста для 0° К энтропия равна нулю, то минимум свободной энергии в данном случае соответствует минимуму энергии. Подставляя выражение (18) в формулу (13) или (14), получаем из

$$\frac{\partial U}{\partial R} = 0 = \frac{\partial {}^*U}{\partial R}, \qquad {}^*\Pi^{\text{кул}} + 2{}^*E + 9\Pi^{\text{реп}} = 0, \tag{22}$$

или, что то же (прибавим и вычтем из левой части $2\lambda N\Sigma V_i$):

$$\Pi^{\text{кул}} + 2E + 9\Pi^{\text{реп}} = 0,$$

т. е. получаем уравнение (20), а стало быть, и равенство (21).

Заметим, что выражение (22) приводит, согласно (14), к уравнению

$$-{}^*U = {}^*E + 8\Pi^{\text{реп}}. \tag{23}$$

Это уравнение, благодаря (15), совпадает с (21), так как

$$E = \lambda N\Sigma V_i + {}^*E.$$

Уравнение (20) позволяет исключить один член из выражения энергии (13), например $\Pi^{\text{реп}}$. По (20)

$$\Pi^{\text{реп}} = -\frac{1}{9}\Pi^{\text{кул}} - \frac{2}{9}E.$$

Подставляя это в формулу (13), получаем

$$U_0 = \frac{8}{9}\Pi^{\text{кул}} + \frac{7}{9}E. \tag{24}$$

Аналогично по (22):

$$\Pi^{\text{реп}} = \frac{1}{9}{}^*\Pi^{\text{кул}} - \frac{2}{9}{}^*E,$$

что при подстановке в уравнение (14) дает,

$${}^*U_0 = \frac{8}{9}{}^*\Pi^{\text{кул}} + \frac{7}{9}{}^*E. \tag{25}$$

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СРЕДНЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ И СРЕДНЕЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ (СВЕРХ ИХ ЭНЕРГИИ В ОТЦОВСКИХ АТОМАХ)

Обозначим в формуле (1) величину $\varphi^{\text{эл}}_{\text{др. част.}}$, т. е. потенциальную энергию взаимодействия электрона со всеми частицами металла, кроме отцовского атома, символом ${}^*\varphi^{\text{эл}}$. Учитывая, что средняя потенциальная энергия валентного электрона в изолированном атоме

$$\varphi^{\text{эл}}_{\text{изол. ат}} = -2\frac{1}{\eta}\sum_{1}^{\eta} V_i,$$

а в отцовском атоме в металле она равна

$$\varphi^{эл}_{отц.ат} = -2\frac{\lambda}{\eta}\sum_{1}^{\eta} V_i,$$

из (1) получаем

$$\varphi^{эл} = -2(1-\lambda)\frac{1}{\eta}\sum_{1}^{\eta} V_i. \tag{26}$$

Вследствие кулоновской природы сил фермичасть кинетической энергии в формуле (2), т. е. величина ε_Φ ($\equiv {}^*\varepsilon$), вириально связана с ${}^*\varphi^{эл}$ соотношением (8): ${}^*\varphi^{эл} = 2\varepsilon_\Phi$. Поэтому и принимая во внимание (7″), находим

$$\varepsilon_\Phi = (1-\lambda)\frac{1}{\eta}\sum_{1}^{\eta} V_i \approx \gamma C\eta^{2/3}/v^{2/3}. \tag{27}$$

Обратимся к уравнению (23), в которое вместо $(-{}^*U)$ подставим выражение этой величины по (17):

$$L^{субл} + (1-\lambda)N\Sigma V_i = {}^*E + 8\Pi^{реп}. \tag{28}$$

Здесь по (26) второй член в левой части точно равен $-\frac{1}{2}N\eta\cdot{}^*\varphi^{эл}$, а первый член правой части ${}^*E = N\eta\cdot\varepsilon_\Phi$.

Но по (8) $-\frac{1}{2}{}^*\varphi^{эл} = \varepsilon_\Phi$, стало быть,

$${}^*E = N\eta\cdot\varepsilon_\Phi = (1-\lambda)N\Sigma V_i. \tag{29}$$

Сопоставляя формулы (29) и (28), мы видим, что между теплотой сублимации при 0° К и репульсионной энергией должно существовать соотношение

$$L^{субл} = 8\Pi^{реп}. \tag{30}$$

По этому соотношению и по формулам (9) и (9′), основываясь на опытных данных для теплот сублимации и межатомных расстояний в металлах, можно вычислить «архитектурные» коэффициенты металлов.

Заметим, что соотношение (30) еще проще получается из (21), если в (21) E заменить на основе (4) через $N\Sigma V_i$, а $(-U)$ подставить из выражения (16).

Заметим также, что формула (29) прямо следует из того, что полная энергия движения электронов в металле по (4) равна $N\Sigma V_i$ (какой она является в системе разобщенных атомов), а часть энергии их движения, вириально связанная с их взаимодействием внутри отцовских атомов, по принятому нами обозначению (11′), равна $\lambda N\Sigma V_i$. Энергия ${}^*E$ («фермичасть энергии») согласно (2) представляет собой разность указанных величин.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ ЭНЕРГИЯМИ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ В МЕТАЛЛЕ

Кулоновский потенциал в металлическом кристалле периодичен. Периодичность эта более сложна, чем та, которую учитывают в некоторых вариантах теории металлов, когда рассматривают периодичность, обусловленную только пространственной решеткой ионов. Усложнение вносится

вторичной периодичностью, связанной с пространственным распределением электронной плотности. Но какова бы ни была периодичность кулоновского потенциала в металле, спрашивается, могут ли сильно отличаться средние потенциалы в тех точках, где расположены ионы (т. е. в узлах кристаллической решетки), и в тех местах, где преимущественно сконцентрирован электронный заряд?

Если в этих местах значения среднего кулоновского потенциала ψ мало отличаются и если ионам металла можно приписать значность η, где η — валентность, т. е. число отчасти коллективизированных электронов, то это означало бы, что кулоновская потенциальная энергия металла $П^{кул}$ состоит из двух приблизительно одинаковых частей: потенциальной энергии взаимодействия ионов со всеми частицами ($П^{ион}$) и потенциальной энергии взаимодействия электронов со всеми частицами ($П^{эл}$):

$$П^{кул} = \frac{1}{2}\Sigma\varphi_{s,k} = П^{ион} + П^{эл},$$

где

$$П^{ион} = \frac{1}{2}N\cdot\varphi^{ион}, \quad \varphi^{ион} = \eta e\psi^{ион}, \quad П^{эл} = \frac{1}{2}N\eta\cdot\varphi^{эл}, \quad \varphi^{эл} = e\psi^{эл},$$

т. е. при $\psi^{ион} = \psi^{эл}$

$$П^{ион} \approx П^{эл} \approx \frac{1}{2}П^{кул}.$$

В действительности потенциальные ямы в узлах кристаллической решетки, по-видимому, более глубоки, чем в местах преимущественной концентрации электронной плотности, т. е.

$$|\psi^{ион}| > |\psi^{эл}|.$$

Уточненное соотношение между $П^{ион}$ и $П^{эл}$ нетрудно установить, основываясь на высказанных выше предположениях и на выведенных из них формулах. Действительно, принимая во внимание, что для равновесного состояния металлического кристалла при 0° К по (5)

$$П^{эл} + E = 0,$$

из общего выражения энергии (но когда не учитываются колебания ионов),

$$U \approx П^{кул} + E + П^{реп}$$

и где $П^{кул}$ можно заменить суммой $П^{ион} + П^{эл}$, получаем простую двучленную формулу:

$$U_0 \approx П^{ион} + П^{реп}. \tag{31}$$

Отсюда, если заменить по (30) $П^{реп}$ на $1/8\ L^{субл}$, находим

$$П^{ион} = U_0 - {}^1/_8\cdot L^{субл}.$$

Но по уравнениям (16) и (4)

$$U = -L^{субл} - N\Sigma V_i = -L^{субл} + П^{эл}$$

и, стало быть,

$$П^{ион} = П^{эл} - \frac{9}{8}L^{субл}. \tag{32}$$

Это выражение подтверждает, что в металле ионы находятся в более глубоких потенциальных ямах, чем электроны. Но теплота сублимации

составляет относительно небольшую долю абсолютной величины кулоновской энергии металла, и поэтому по (32) потенциальные энергии ионов и электронов в металле не очень далеки от равенства друг другу.

Из уравнения (32) следует, что

$$\Pi^{\text{кул}} = 2\Pi^{\text{эл}} - \frac{9}{8} L^{\text{субл}}. \tag{33}$$

Поскольку $\Pi^{\text{эл}} = 1/2\ N\eta\varphi^{\text{эл}}$ и в $\varphi^{\text{эл}}$ входит средняя потенциальная энергия валентного электрона в отцовском атоме в металле $(-2/\eta \cdot \lambda \Sigma V_i)$, то в $\Pi^{\text{эл}}$ входит, следовательно, величина $-\lambda N \Sigma V_i$:

$$\Pi^{\text{эл}} = {}^*\Pi^{\text{эл}} - \lambda N \Sigma V_i.$$

Но она же войдет и в $\Pi^{\text{ион}}$, а значит, по (33) в $\Pi^{\text{кул}}$ входит, в отличие от ${}^*\Pi^{\text{кул}}$, величина $-2\lambda\ N\Sigma V_i$, тогда как $E = {}^*E + \lambda N \Sigma V_i$, что уже было отмечено выше в связи с формулами (14) и (15).

О ВЫЧИСЛЕНИИ СТРУКТУРНЫХ МАДЕЛУНГОВСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ

По уравнениям (24) и (12)

$$U = -\frac{8}{9}\frac{N}{2}\frac{\alpha\eta^2 e^2}{R} + \frac{7}{9}E,$$

где согласно (4) $E = N\sum_1^\eta V_i$. Следовательно,

$$-U = \frac{8}{9} N \frac{\frac{\alpha}{2}\eta^2 e^2}{R} - \frac{7}{9} N \Sigma V_i.$$

Но по уравнению (6) $-U = L^{\text{субл}} + N\Sigma V_i$. Подставляя это выражение в предыдущее уравнение, получаем:

$$L^{\text{субл}} + \frac{16}{9} N \sum_1^\eta V_i = \frac{8}{9} N \frac{\frac{\alpha}{2}\eta^2 e^2}{R},$$

т. е.

$$\frac{9}{8}\frac{L^{\text{субл}}}{N} + 2\sum_1^\eta V_i = \frac{\alpha}{2}\frac{\eta^2 e^2}{R},$$

откуда

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\frac{9}{8}\frac{L^{\text{субл}}}{N} + 2\sum_1^\eta V_i}{\eta^2 e^2} R, \tag{34}$$

Заметим, что если бы аналогично выражению (12) мы представили кулоновскую потенциальную энергию без учета энергии валентных электронов в отцовских атомах, т. е. величину ${}^*\Pi^{\text{кул}}$, через структурный коэффициент ${}^*\alpha$

$${}^*\Pi^{\text{кул}} = -N\frac{\frac{{}^*\alpha}{2}\eta^2 e^2}{R},$$

то, воспользовавшись уравнением (25)

$$-{}^*U = \frac{8}{9} N \frac{\frac{{}^*\alpha}{2}\eta^2 e^2}{R} - \frac{7}{9}{}^*E$$

и подставляя сюда $(-{}^*U)$ из (17) и ${}^*E$ из (29), получили бы

$$\frac{{}^*\alpha}{2} = \frac{\frac{9}{8}\frac{L^{\text{субл}}}{N} + 2(1-\lambda)\sum_1^{\eta} V_i}{\eta^2 e^2} R, \quad \frac{L^{\text{субл}}}{N} + \frac{16}{9}(1-\lambda)\sum_1^{\eta} V_i = \frac{\frac{{}^*\alpha}{2}\eta^2 e^2}{R},$$

откуда

$$\frac{{}^*\alpha}{2} = \frac{\frac{9}{8}\frac{L^{\text{субл}}}{N} + 2(1-\lambda)\sum_1^{\eta} V_i}{\eta^2 e^2} R. \qquad (34')$$

Поскольку в уравнениях (34) и (34′) первые члены в числителе существенно меньше, чем вторые члены, то грубо приближенно

${}^*\alpha \approx (1-\lambda)\alpha.$

Но, как уже было отмечено в связи с формулой (12), пожалуй, наиболее разумно вводить структурный коэффициент металлов не для определения $\Pi^{\text{кул}}$, а для определения $\Pi^{\text{ион}}$ по (12′), поскольку именно величина $\Pi^{\text{ион}}$ в сумме с $\Pi^{\text{реп}}$ выражает энергию металла согласно (31). Чтобы вывести формулу для вычисления $\alpha^{\text{ион}}$, переменим знаки на обратные в выражении (31) и по (16) подставим вместо $(-U)$ сумму $L^{\text{субл}} + N\Sigma V_i$.
Это даст

$$L^{\text{субл}} + N\sum_1^{\eta} V_i = N\frac{\frac{\alpha^{\text{ион}}}{2}\eta^2 e^2}{R} - \Pi^{\text{реп}}.$$

Заменяя здесь согласно (30) $\Pi^{\text{реп}}$ через $1/8\ L^{\text{субл}}$, получаем

$$\frac{\alpha^{\text{ион}}}{2} = \frac{\frac{9}{8}\frac{L^{\text{субл}}}{N} + \sum_1^{\eta} V_i}{\eta^2 e^2} \cdot R. \qquad (34'')$$

Если бы мы захотели аналогично ввести коэффициент $\alpha^{\text{эл}}$:

$$\Pi^{\text{эл}} = -\frac{N}{2}\frac{\alpha^{\text{эл}}\eta^2 e^2}{R},$$

то, повторив приведенное рассуждение, но предварительно заменив в (31) $\Pi^{\text{ион}}$ по (32), или же просто исходя из того, что по (4) $\Pi^{\text{эл}} = -N\Sigma V_i$, мы получили бы

$$\frac{\alpha^{\text{эл}}}{2} = \frac{\Sigma V_i}{\eta^2 e^2} \cdot R.$$

Естественно, что

$$\alpha = \alpha^{\text{ион}} + \alpha^{\text{эл}}.$$

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ p_0 ПРИ 0°К И ДЛЯ МОДУЛЯ ВСЕСТОРОННЕЙ УПРУГОСТИ P

Вместо межатомного расстояния R введем в вычисления удельный объем v (или же объем грамм-атома металла V).
Обозначим

$$\Pi^{\text{кул}} = -\frac{A}{v^{1/3}} - 2\varepsilon, \qquad \Pi^{\text{реп}} = \frac{B}{v^3}, \qquad E = \frac{C'}{v^{2/3}} + \varepsilon.$$

Тогда выражение (13) можно переписать так:

$$U = -\frac{A}{v^{1/3}} + \frac{C'}{v^{2/3}} + \frac{B}{v^3} - \varepsilon. \qquad (13')$$

Принимая (как это мы уже делали), что по крайней мере вблизи равновесия при 0°K $d\varepsilon/dR = 0$, из условия $dU/dR = 0$ находим

$$\frac{^1/_3 A}{v^{4/3}} - \frac{^2/_3 C'}{v^{5/3}} - \frac{3B}{v^4} = 0,$$

т. е.

$$\frac{B}{v^3} = \frac{1}{9}\frac{A}{v} - \frac{2}{9}\cdot\frac{C'}{v^{2/3}}.$$

Подставляя это в (13'), получаем аналогично (24)

$$U_0 = -\frac{8}{9}\frac{A}{v^{1/3}} + \frac{7}{9}\frac{C'}{v^{2/3}} - \varepsilon. \qquad (24')$$

Если мы представим себе, что в этом уравнении величина $(-\varepsilon)$ разделена на две части: $-16/9\,\varepsilon$ и $+7/9\,\varepsilon$, причем первая из этих частей отнесена к первому члену в выражении (24'), а вторая — ко второму, то увидим, что уравнение (24') в точности совпадает с (24). Учитывая же, что по формуле (15) $U = {}^*U - \varepsilon$, приходим к выводу, что (24') совпадает вместе с тем с (25).

Поскольку $p = -(\partial U/\partial v)_s$, а при 0° К неизменность энтропии S соответствует неизменности температуры и, следовательно, частная производная по объему совпадает с полной, то из (13') имеем

$$p = -\frac{1}{3}\cdot\frac{A}{v^{4/3}} + \frac{2}{3}\cdot\frac{C'}{v^{5/3}} + \frac{3B}{v^4}. \qquad (35)$$

Модуль всесторонней упругости P (при 0° К адиабатный и изотермический модули совпадают) определяется соотношением

$$P = -v\frac{\partial p}{\partial v}.$$

Из выражения (35) находим

$$P = -\frac{4}{9}\frac{A}{v^{4/3}} + \frac{10C'}{v^{5/3}} + \frac{12B}{v^4}. \qquad (36)$$

Для области малых давлений из уравнения (35) приближенно

$$\frac{B}{v^4} \approx \frac{1}{9}\frac{A}{v^{4/3}} + \frac{2}{9}\frac{C'}{v^{5/3}},$$

и поэтому последний член в выражении (36) можно приближенно заменить:

$$\frac{12B}{v^4} \approx \frac{12}{9}\frac{A}{v^{4/3}} - \frac{24}{9}\frac{C'}{v^{5/3}}.$$

Таким образом, в области относительно малых давлений при 0° К для вычисления модуля всесторонней упругости получается формула

$$P = +\frac{8}{9}\frac{A}{v^{4/3}} - \frac{14}{9}\frac{C'}{v^{5/3}}. \qquad (37)$$

Принимая во внимание, что по введенным выше обозначениям

$$+\frac{8}{9}\frac{A}{v^{1/3}} = -\frac{8}{9}\Pi^{\text{кул}} - \frac{16}{9}\varepsilon \quad \text{и} \quad -\frac{14}{9}\frac{C'}{v^{2/3}} = -\frac{14}{9}E + \frac{14}{9}\varepsilon,$$

формулу (37) можно переписать так:

$$Pv = -\frac{8}{9}\cdot \Pi^{\text{кул}} - \frac{14}{9}E - \frac{2}{9}\varepsilon. \tag{37'}$$

В области малых давлений по (24')

$$-\frac{U_0}{v} \approx +\frac{8}{9}\frac{A}{v^{4/3}} - \frac{7}{9}\frac{C'}{v^{5/3}} + \frac{\varepsilon}{v}.$$

Подставляя это в выражение (37), получаем

$$P \approx \frac{-U_0 - \varepsilon - \frac{7}{9}C'/v^{5/3}}{v} \tag{38}$$

По принятому выше обозначению, $C'/v^{5/3}$ есть не что иное, как $^*E_s$ а по (29) $^*E = (1-\lambda)N\Sigma V_i$. Следовательно,

$$-\varepsilon - \frac{7}{9}\frac{C'}{v^{5/3}} = -\lambda N\Sigma V_i - \frac{7}{9}(1-\lambda)N\Sigma V_i.$$

Подставляя еще в уравнение (38) величину $(-U_0)$ из (16), находим

$$P \approx \frac{L^{\text{субл}} + \frac{2}{9}(1-\lambda)\sum_1^n V_i}{v}. \tag{39}$$

Понятно, что к тому же самому уравнению (39) мы пришли бы, если бы исходили из (37'). Действительно, если учесть, что по (24)

$$-\frac{8}{9}\Pi^{\text{кул}} - {}^7/_9 E \approx -U_0,$$

то (37') можно переписать так:

$$Pv \approx -U_0 - \frac{7}{9}E - \frac{2}{9}\varepsilon.$$

Но по (4) $-\frac{7}{9}E = -\frac{7}{9}N\Sigma V_i$, тогда по (16)

$$-U_0 \approx N\Sigma V_i + L^{\text{субл}},$$

следовательно,

$$Pv \approx L^{\text{субл}} + \frac{2}{9}N\Sigma V_i - \frac{2}{9}\varepsilon,$$

что совпадает с (39), так как $\varepsilon = \lambda N\Sigma V_i$.

Если воспользоваться вторым предположением о возможности вычислять $^*E$ ($\equiv N\eta\varepsilon_\Phi$) по формуле Ферми (7), то обнаруживается, что для расчета модуля упругости нет необходимости определять средний коэффициент λ связанности валентных электронов, хотя на первый взгляд кажется, что знать его для применения уравнения (39) необходимо. Но по уравнению (29)

$${}^2/_9(1-\lambda)N\Sigma V_i = {}^2/_9 \cdot {}^*E.$$

Подставляя это выражение в (39), получаем

$$Pv = L^{\text{субл}} + \frac{2}{9}{}^*E \tag{40}$$

Таблица 2

Модуль всесторонней упругости металлов

Металл	v, $см^3$	$L^{субл}$, *ккал*	$P \cdot 10^{12}$, *дина/см²*	
			выч.	измер.
Алюминий	9,93	77,5	0,78	0,73
Барий	38,0	41,7	0,096	0,096
Бериллий	5,06	75 (65)	1,33 (1,25)	1,27
Ванадий	8,47	85	1,8	1,7
Висмут	21,3	47,5	0,39	0,34
Вольфрам	9,5	200	3,1	3,2
Галлий	11,45	52	0,55	0,49
Германий	13,62	90	0,83	0,86 (0,75)
Железо	7,10	99,8	1,70	1,67
Золото	10,23	86,8	1,77	1,7—1,9
Индий	15,6	57,0	0,37	0,37—0,39
Иридий	8,53	150 (120)	3,75 (3,6)	3,63
Кадмий	12,9	26,7	0,39	0,42
Калий	44,9	21,5	0,026	0,029
Кальций	25,9	42 (48)	0,16 (0,17)	0,17
Кобальт	6,8	102 (85)	1,88 (1,78)	1,82
Лантан	22,5	90	0,28	0,29
Литий	13,1	38,4	0,16	0,11—0,16*
Магний	13,85	35,6	0,37	0,33
Марганец	7,38	66 (74)	1,1 (1,2)	1,24
Медь	7,0	81	1,50	1,3—1,5*
Молибден	9,0	157,5	2,90	2,8
Мышьяк	13,1	69	0,26	0,23
Натрий	24,1	25,9	0,062	0,063
Никель	6,59	101	1,90	1,85
Ниобий	10,84	172	1,8	1,7
Олово	16,3	72	0,58	0,52
Палладий	8,37	94	1,85	1,85
Платина	9,11	134	2,70	2,7
Родий	8,29	133	2,70	2,72
Ртуть	14,1	14,65	0,30	0,28
Рубидий	53,8	19,6	0,0196	0,019
Рутений	8,17	144	2,81	2,88
Свинец	18,3	46,8	0,44	0,43
Селен	18,0	48	0,15	0,11
Серебро	10,28	68,4	1,15	1,0—1,3*
Стронций	33,5	39,1	0,11	0,12
Сурьма	18,2	63 (71)	0,31 (0,33)	0,36
Таллий	17,1	43,0	0,3	0,29—0,45
Тантал	10,86	186,8	2,01	2,04
Теллур	20,4	46,5	0,18	0,19
Титан	10,8	112,6	1,23	1,25
Торий	19,85	137	0,58	0,57
Уран	12,2	117	1,16	1,03
Хром	7,24	93	1,5	1,3—1,6
Цезий	67,2	18,7	0,0147	0,014
Цинк	9,7	30,0	0,61	0,58
Цирконий	14,3	146	0,93	0,89

или

$$P = \frac{1}{v}\left[L^{\text{субл}} + \frac{\frac{2}{9}\gamma C\eta^{5/3}}{v^{2/3}}\right],$$

где, как уже было отмечено выше, $C = 15{,}65$ *фв*.

Если $L_{\text{субл}}$ выражено в килограммкалориях и v в кубических сантиметрах на грамм-атом, то для 0° К ($\times 10^{12}$ *дина/см*^{2}) получается:

$$P = \frac{0{,}964}{v}\left[\frac{L^{\text{субл}}}{23{,}06} + \frac{3{,}48\cdot\gamma\cdot\eta^{5/3}}{v^{2/3}}\right]. \qquad (41)$$

В табл. 2 значения модуля всесторонней упругости, измеренные по сжимаемости [10—12], сопоставлены с вычисленными значениями по (41). Найденные опытом величины модуля упругости, к сожалению, относятся в большинстве случаев к комнатным температурам. Значения, экстраполированные для 0° К [1, 12], отмечены звездочкой. Энергии сублимации, приводимые разными авторами [12—14], для некоторых металлов сильно различаются (на 10—20%); поэтому в графе P иногда даны две величины.

Отклонения вычисленных значений P от измеренных, как показывают данные таблицы, для подавляющего большинства металлов не превышают 5%, что меньше изменения P при охлаждении до 0° К и неучтенного влияния анизотропности зерен металла.

ЗАВИСИМОСТЬ АТОМНЫХ ОБЪЕМОВ МЕТАЛЛОВ ОТ ИХ ПОЛОЖЕНИЯ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Из второго исходного предположения относительно свободного электрона

$$-{}^*\varphi = 2\varepsilon_\Phi \qquad (8)$$

следует: если принять во внимание, что

$${}^*\varphi^{\text{эл}} = -{}^*\alpha^{\text{эл}}\,\eta e^2/R \quad \text{и} \quad \varepsilon_\Phi = b\eta^{2/3}/R^2,$$

то для равновесных межатомных расстояний

$$R = \frac{2b/e^2}{{}^*\alpha^{\text{эл}}\eta^{1/3}}. \qquad (42)$$

Это соотношение между значениями η и R ($R \approx K/\eta^{1/3}$) правильно было бы представить в рассматриваемой нами картине строения металлов как соотношение между грамм-атомным объемом и η. Учитывая, что по такому соотношению многие металлы оказываются сдвинутыми из своего ряда (из своего периода, определяемого главным квантовым числом наружной электронной оболочки) в верхний ряд, а некоторые в нижний, естественно упомянутую зависимость V от η представить в форме

$$V = V_0\frac{n-1-\Delta}{\eta}, \qquad (43)$$

где Δ — «индекс сдвига», имеющий для большинства металлов значение 0, для многих $\Delta = +1$, для нескольких $\Delta = -1$, в двух случаях

$\Delta = 2$ и 3. А именно:

$\Delta = 0$ Li, Be;
Na, Mg, Al;
K, Sc, Ti, V, Ga, Se;
Rb, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn_{α}, Sb, Te;
Cs, La, Ga, Tb, Yb, Tl, Pb;
Th.

$\Delta = 1$. В эту многочисленную группу входят металлы с достройкой оболочек d: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn (т. е. для периода $n = 4$ все металлы от $Z = 24$ до 30 включительно); а также

Ru, Rh, Pd, Ag;
Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au;
U

(т. е. для периодов $n = 5$ и $n = 6$ все металлы от $Z = 44$ до 47 включительно и от $Z = 71$ до 79 включительно).

$\Delta = -1$: Ca, Ge;
Sr, Sn_{β};
Ba, $Ce_{(\eta=4)}$, $Pr_{(\eta=4)}$.

$\Delta = 2$: Cd и $\Delta = 3$: Hg и Bi.

Что касается объема V_0 в формуле (43), то приблизительно для половины металлов (30 металлов) $V_0 = 13{,}5$ *см*^{3}/*г·атом*.

Ориентировочно это значение можно было бы принять для всех металлов. Однако несомненно, что в более полной мере атомный объем металла определяется не только его местом в периодической системе и смещением этого места (что в совокупности фиксируется значениями n, Δ и η). Величина атомного объема, хотя и слабее, но все же зависит от некоторых других свойств металла, и в частности от тех, которые определяют его кристаллическое строение, его «мягкость» или «твердость» и т. п. Было бы неправильно игнорировать это.

Чтобы с достаточным приближением учесть влияние на грамм-атомный объем второстепенных факторов, представляется разумным ввести в формулу (43) не одно указанное выше значение V_0, пригодное приблизительно для 30 металлов, но еще четыре несколько отличающиеся друг от друга значения V_0, соответственно четырем характерным семействам остальных металлов:

$(V_0)_1 = 10{,}5$ *см*^{3}/*г·атом* для Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Tl, Pd;

$(V_0)_2 = 12{,}1$ *см*^{3}/*г·атом* для Na, Ba, Ga, In, Gd, Tb, Se, Os, U;

$(V_0)_3 = 14{,}2$ *см*^{3}/*г·атом* для Ti, V, Zr, W, Pb, Hg;

$(V_0)_4 = 15{,}0$ *см*^{3}/*г·атом* для Al, K, Sc, Y, Yb, Re, Ir.

Если формулу (43) считать чисто эмпирической, то тогда, конечно, нежелательно увеличивать число параметров до пяти, указанных для 60 металлов. Формула в этом случае дает грамм-атомные объемы в среднем с точностью до 2%, и только для семи металлов ошибка достигает 5%;

Таблица 3

Атомные объемы металлов

n	Металл	$V_{выч}$	$V_{эксп}$ [15, 16]	$V_{уточн}$
		$\Delta = 0$		
2	Li	13,5	13,1	13,1
	Be	6,75	5,06	5,25
3	Na	27,0	24,1	24,2
	Mg	13,5	13,85	13,5
	Al	9,0	9,9	10
4	K	40,5	44,9	45,0
	Se	13,5	14,5	15,0
	Ti	10,2	10,8	10,8
	V	8,1	8,4	8,5
	Ga	13,5	11,76	12,1
5	Rb	54	53,8	54
	Y	18,0	19,87	20,0
	Zr	13,5	14,0	14,2
	Nb	10,8	10,8	10,8
	Mo	9,0	9,0	9,0
	In	18,0	15,74	16,1
	Sb	18,0	18,20	18,0
	Te	27,0	20,4	20,9
6	Cs	67,5	67,2	67,5
	La	22,5	22,5	22,5
	Gd	22,5	19,8	20,2
	Tb	22,5	19,1	20,2
	Tl	22,5	17,26	17,5
	Pb	16,9	18,3	17,8
7	Th	20,3	19,85	20,3
		$\Delta = +1$		
4	Cr	9,0	6,93	7,0
	Mn	9,0	7,36	7,0
	Fe	9,0	7,10	7,0
	Co	9,0	6,77	7,0
	Ni	9,0	6,59	7,0
4	Cu	9,0	7,0	7,0
	Zn	13,5	9,7	10,5
5	Ru	8,1	8,17	8,1
	Rh	8,1	8,29	8,1
	Pd	10,2	8,37	7,9
	Ag	10,2	10,28	10,2
6	Lu	18,0	18,0	18,0
	Hf	13,5	13,43	13,5
	Ta	10,8	10,86	10,8
	W	9,0	9,49	9,5
	Re	7,7	8,7	8,6
	Os	9,0	8,4	8,1
	Ir	7,7	8,5	8,6
	Pt	9,0	9,1	9,0
	Au	10,8	10,23	10,8
7	U	13,5	12,2	12,1
		$\Delta = -1$		
4	Ca	27,0	26,1	27,0
	Ge	13,5	13,62	13,5
5	Sr	33,8	33,5	33,8
	Sn_β	16,9	16,3	16,9
6	Ba	40,5	38,0	36,4
	Ce	20,2	20,6	20,2
	Pr	20,2	20,8	20,2
		$\Delta = 2$		
5	Cd	13,5	13,01	13,5
		$\Delta = 3$		
6	Hg	13,5	14,1	14,2
	Bi	21,6	21,33	21,6

при использовании же одного значения $V_0 = 13{,}5$ *см*^{3}/*г*·атом для всех металлов средняя погрешность возрастает не очень сильно (до 5%), но для девяти металлов отступления вычисленных значений V от наблюденных увеличиваются до 20% (табл. 3).

Получающаяся дифференциация металлов на перечисленные выше группы и семейства не только уточняет формулу (43), но и выявляет группы термодинамически подобных металлов. Нетрудно видеть, что при классификации металлов по значениям Δ и V_0 в каждом семействе оказываются объединенными металлы, имеющие определенные черты сходства.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ

Эмиссии подвергаются в первую очередь заведомо те электроны, которые имеют наименьшую по абсолютной величине потенциальную энергию и наибольшую кинетическую энергию.

Полуотщепленные электроны перемещаются от одного отцовского атома к другому, поэтому наименьшую по абсолютной величине потенциальную энергию будут иметь те электроны, которые в рассматриваемый момент времени находились в стадии перехода от одного атома к другому, т. е. для которых именно в этот момент их «индивидуальный коэффициент связанности» λ_1 был близок к нулю.

В этот момент времени потенциальная энергия вырываемого из металла электрона равна энергии взаимодействия этого электрона со всеми остальными частицами металла, кроме меняемого отцовского атома, т. е. равна $^*\varphi^{эл}$, а кинетическая энергия того же электрона, вириально сопряженная с $^*\varphi^{эл}$, в среднем составляет ε_Φ и максимально равна $^5/_3\ \varepsilon_\Phi$.

В предлагаемой трактовке работу выхода электрона W следует считать состоящей из двух частей: $W = W^{I} + W^{II}$ (а для некоторых металлов, когда нельзя пренебречь λ_1, например для полупроводников, из трех: $W = W^{I} + W^{II} + \Delta W$). Первую часть составляет работа W^{I}, которую нужно затратить, чтобы преодолеть энергию взаимодействия $^*\varphi$ электрона с другими частицами металла, причем нужно учесть, что частично работа эта производится за счет максимальной энергии движения, равной $^5/_3\ \varepsilon_\Phi$. Таким образом, указанная первая часть работы выхода

$$W^{I} = (-\ ^*\varphi^{эл}) - {}^5/_3\varepsilon_\Phi. \tag{44}$$

А так как по теореме о вириале

$$-\ ^*\varphi^{эл} = 2\varepsilon_\Phi,$$

то, следовательно,

$$W^{I} = \frac{1}{3}\varepsilon_\Phi \approx \frac{1}{3}\frac{b\eta^{2/3}}{R^2}. \tag{45}$$

Вторая часть работы выхода электрона W^{II} связана с тем, что для удаления электрона от поверхности металла нужно преодолеть еще электростатическое притяжение электрона к металлу как проводнику; это притяжение создается электростатической индукцией («электрическим изображением» заряда электрона), т. е. явлением, не зависящим от химической природы и строения металла. Теоретически предвычислить работу W^{II} трудно. На это уже указывалось в литературе, но, мне кажется, ошибочно считать эту работу пренебрежимо малой. Дополнительный потенциальный барьер у поверхности металла является, по-видимому, весьма значительным.

Здесь уместно подчеркнуть, что величину W^{II} пришлось бы считать равной нулю, если бы мы рассматривали случай, когда под действием какой-то внешней силы электрон м г н о в е н н о вырывается из металла. Такой идеализированный мгновенный процесс мы представляем себе, когда хотим определить потенциальную энергию взаимодействия частицы с другими частицами; при этом мы всегда предполагаем, что в конечном состоянии все частицы, кроме удаляемой, не успевают сдвинуться из своих начальных положений.

В отличие от этого эмиссия электрона — процесс хотя и быстрый, но не мгновенный. Скорость, с которой электрон покидает поверхность металла, не так уже чрезмерно велика, чтобы остальные электроны не успевали переместиться в новые положения; напротив, они смещаются и создают «электрическое изображение» удаляющегося электрона.

Таблица 4

Работа выхода электронов W (в *эв*)

Металл	$W_{выч}$	$W_{экспер}$	Металл	$W_{выч}$	$W_{экспер}$	Металл	$W_{выч}$	$W_{экспер}$
	$\eta = 1$			$\eta = 4$			$\eta = 3$	
Li	2,6	2,4—2,5	Ti	4,4	3,95—4,5	Ga	3,8	3,96—4,0
Na	2,3	2,2—2,35	Zr	4,0	3,6—4,2	In	3,8	3,6—4,1
K	2,1	2,2	Sn	4,4	4,2—4,4	Tl	3,6	3,7—4,0
Rb	2,05	2,09—2,16	Ag	4,4	4,3—4,8		$\eta = 4$	
Cs	2,0	1,81—1,96	Th	3,4	3,3	Pb	3,9	4,0—4,1
	$\eta = 2$		Pd	4,9	4,98	Ge	4,4	4,1—4,76
Ca	2,7	2,7—3,2		$\eta = 5$			$\eta = 5$	
Sr	2,6	2,2—2,7	Au	4,9	4,25—4,9	V	4,4	3,8—4,5
Ba	2,4	2,4—2,7	Bi	4,5	4,2—4,5	Tc	4,4	4,4
	$\eta = 3$			$\eta = 6$		Ac	5,1	5,11
Al	4,1	4,0—4,4	Mo	4,3	4,1—4,4	Ru	4,5	4,52
Sc	3,5	3,2—3,4	Pt	5,6	5,3—5,55	Rh	4,8	4,6—4,8
Y	3,2	3,3		$\eta = 7$			$\eta = 6$	
La	3,05	2,7—3,3	Re	5,0	5,0	Os	4,8	4,7
Cr	4,55	4,1—4,6		$\Delta W = 0{,}3$ *эв*		W	4,6	4,5—4,6
Mn	4,2	3,7—4,5		$\eta = 2$			$\eta = 7$	
Fe	4,6	4,2—4,7	Mg	3,6	3,6—3,8	Ir	5,3	4,6—5,3
Co	4,7	4,2—4,4	Zn	4,2	4,2—4,3			
	$\eta = 3$		Cd	3,9	3,9—4,2			
Ni	4,8	4,5—5,0						
Cu	4,6	4,4—5,5						
Sb	4,0	4,0—4,5						

Из сказанного ясно, что в пределах, пока сохраняется достаточная электропроводность металла, величина W^{II} в сущности не должна была бы зависеть от химической природы и термодинамического состояния металла. Поэтому в ориентировочных расчетах величину W^{II} для обширных групп металлов можно считать приближенно одинаковой ($W^{II} = \text{const} = W_{01}$ или W_{02}). Но поскольку природой металла определяется работа выхода, а стало быть (при тождественных внешних условиях опыта), и скорость удаления электрона, то не приходится ожидать, что упомянутая константа окажется тождественной для всех групп металлов. Для металлов с большой работой выхода и наиболее многовалентных величина $W^{II}(=W_0)$ должна быть несколько меньшей.

Как показывает сопоставление с опытом,

$$W^0_{в\,эв} = \begin{cases} 1{,}7 \text{ при } \eta = 1, 2, 3 \text{ (кроме Ga) и } 4 \text{ (кроме Ge)}, \\ \text{а также для Au, Bi, Pt;} \\ 0{,}5 \text{ при } \eta = 5, 6, 7. \end{cases}$$

В целом работа выхода электрона

$$W \approx W_0 + \frac{1}{3}\varepsilon_\Phi + \Delta W. \qquad (46)$$

Здесь второй член согласно формуле (7)

$$\frac{1}{3}\varepsilon_\Phi \approx (k\eta^{2/3}/R^2)\ эв,$$

где (при R, выраженных в ангстремах) для кристаллов типа A1 и A3 (когда $c/d = 1{,}63$) $k = 9{,}20$, а для кристаллов типа A2 — $k = 8{,}64$.

Что касается третьего члена ΔW в формуле (46), то для подавляющего большинства металлов $\Delta W = 0$. Но имеются металлы (типа полупроводников), у которых связь электронов с отцовскими атомами велика, поэтому при эмиссии электронов необходимо затрачивать работу на отрыв электронов от отцовского атома. Это Mg, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Pb, Ge, V, Tc, As, Ru, Rh, Os, W, Ir. Для них $\Delta W = 0{,}3$.

В табл. 4 сопоставлены вычисленные по формуле (46) работы выхода с экспериментальными данными.

Литература

1. *F. Grüneisen.* Handbuch der Physik, 1926, Bd. 10, S. 30.
2. *Л. Нордгейм.* Усп. физ. наук, 1935, т. 15, № 5—8.
3. *Ф. Зейтц.* Современная теория твердого тела. М., Гостехиздат, 1949.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред. акад. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. *C. Putilov.* Z. Phys., 1932, Bd. 76, S. 814.
6. *А. Г. Коняева.* Ж. физ. химии, 1964, т. 38, № 6, 1509.
7. *Н. П. Суворов.* Ж. физ. химии, 1960, т. 34, 1938; 1962, т. 36, 216.
8. *К. А. Путилов.* Избранные труды А. И. Бачинского. М., Изд-во АН СССР, 1960,
9. *П. В. Маторин.* Научн. докл. Высшей школы, Физ.-мат. науки, 1959, № 3, 141.
10. *У. Делингер.* Теоретическое металловедение. М., Металлургиздат, 1960.
11. *Ч. Киттель.* Введение в физику твердого тела. Изд. 2. М., Физматгиз, 1962.
12. *Landolt-Börnstein.* 6-Aufl., 1964, Bd. 4, № 2.
13. *М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц.* Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1960, вып. 34.
14. *Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский* и др. Термодинамические константы неорганических веществ. М., Изд-во АН СССР, 1949.
15. *Б. Ф. Ормонт.* Структуры неорганических веществ. М., Гостехиздат, 1950.
16. *М. П. Славинский.* Физико-химические свойства элементов. М., Металлургиздат, 1952.

А. Г. КОНЯЕВА

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЙ КАРТИНЫ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОВ К ЛАНТАНОИДАМ

1. МОДУЛИ ВСЕСТОРОННЕЙ УПРУГОСТИ

В работе [1] К. А. Путиловым была дана полуэмпирическая картина строения металлов, по которой энергию металла U можно записать в виде:

$$U = \Pi^{кул} + E + \Pi^{реп} + E', \qquad (1)$$

где $\Pi^{кул} = -A/v^{1/3}$ энергия кулоновского взаимодействия ионов и электронов (v — атомный объем металла); $E = c\eta^{5/3}/v^{2/3}$ — энергия движения частиц (η — число отчасти коллективизированных электронов, $c = {}^3/_5 \cdot \eta^2/2\, m \cdot (3N/8\pi)^{2/3} \cdot N$; h — постоянная Планка; m — масса электрона; N — число Авогадро). Если пренебречь малой нулевой энергией, то при

0° К она сводится к кинетической энергии отчасти коллективизированных электронов, которую предполагается возможным вычислить по формуле Ферми. $\Pi^{\text{реп}} = B/v^3$ — энергия взаимного отталкивания электронных оболочек ионов (B — постоянная отталкивания), E' — внутриатомная энергия отчасти коллективизированных электронов.

Так как давление $p = -(\partial U/\partial v)_S$, и при 0° К частная производная по объему совпадает с полной, то из (1) получается

$$p = -\frac{1}{3}\cdot\frac{A}{v^{4/3}} + \frac{2}{3}\frac{c}{v^{5/3}} + \frac{3B}{v^4}. \qquad (2)$$

При 0° К изотермический и адиабатический модули совпадают:

$$P_{\text{ад}} = P_{\text{изот}} = P_0 = -v\cdot\partial p/\partial v. \qquad (3)$$

Из формул (2) и (3) следует, что

$$P_0 = -\frac{4}{9}\cdot\frac{A}{v^{4/3}} + \frac{10}{9}\cdot\frac{c}{v^{5/3}} + \frac{12B}{v^4}. \qquad (4)$$

Для области малых давлений

$$\frac{B}{v^4} \approx \frac{1}{9}\cdot\frac{A}{v^{4/3}} - \frac{2}{9}\cdot\frac{c}{v^{5/3}}.$$

Поэтому

$$P_0 = \frac{\frac{8}{9}A}{v^{4/3}} - \frac{\frac{14}{9}\cdot c\eta^{5/3}}{v^{5/3}}. \qquad (5)$$

Первый член формулы (5) оказалось возможным выразить через теплоту сублимации [1]. Расчетную формулу можно записать так:

$$P_0 = \frac{1}{v}\left[L^{\text{субл}} + \frac{^2/_9 c\cdot\eta^{5/3}}{v^{2/3}}\right]. \qquad (6)$$

Если выразить $L^{\text{субл}}$ в *ккал/моль*, v — в *см*^{3}, то для P_0, выраженного в *дн/см*^{2}, получим

$$P_0 = \frac{10^{12}}{v}\left(L^{\text{субл}}/23{,}9 + 3{,}35\eta^{5/3}/v^{2/3}\right). \qquad (7)$$

В работе [1] были вычислены модули всесторонней упругости для 48 различных металлов. Целью данной статьи является распространение формулы (6) на лантаноиды.

В связи с определением числа отчасти коллективизированных электронов η, проявляемого в химических соединениях, в монографии [2] В. К. Григорович не выносит лантаноиды из периодической таблицы элементов, как это сейчас принято, а включает в качестве третьей подгруппы (аналогично тому, как d-элементы выделены во вторую подгруппу). Но рассматривая периодическую зависимость валентностей f-переходных металлов от атомного номера, В. К. Григорович приходит к выводу, что чем глубже заполняющая оболочка, тем менее ярко выражена периодичность валентных состояний. Поэтому лантаноиды обычно не проявляют валентность выше 4 +. У La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm заполняется $4f$-оболочка для образования относительно устойчивой группы $4f^6$. Все они в основном проявляют валентность, равную 3. Ce, Pr, Nd могут образовывать и четырехвалентные соединения. Характерная валентность для Eu и Yb должна быть 2, так как они образуют третью подгруппу второй группы. Но вполне заполненные f^7- и f^{14}-оболочки у лантаноидов непрочны и способны

к отделению электронов при химических реакциях, в связи с чем Eu и Ib имеют более высокие валентности $-3+$, а Gd и Lu $-4+$. Учитывая химические данные, примем число отчасти коллективизированных электронов в металлах $\eta = 3$ для La, Ce, Pr, Eu, Yb и $\eta = 4$ для Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu.

Модули всесторонней упругости лантаноидов, вычисленные по формуле (6), сопоставляются в табл. 1 с измеренными по сжимаемости [3, 4].

Таблица 1

Модули упругости лантаноидов

Металл	v, см³	$L^{субл}$, ккал/г-атом	$P_{выч} \cdot 10^{12}$, дн/см²	$P_{экспер.} \cdot 10^{12}$, дн/см²		Металл	v, см³	$L^{субл}$, ккал/г-атом	$P_{выч} \cdot 10^{12}$, дн/см²	$P_{экспер.} \cdot 10^{12}$, дн/см²	
				по [3]	по [4]					по [3]	по [4]
La	22,5	90	0,28	0,25—0,28	0,29	Tb	19,2	72,0	0,40	0,40	0,40
Ce	20,6	75,2	0,28	0,2	0,2	Dy	19,0	71,3	0,41	0,38	0,41
Pr	20,8	85,5	0,32	0,28	0,3	Ho	18,7	75,0	0,43	0,39	0,46
Nd	20,6	77	0,37	0,32	0,32	Er	18,4	70,3	0,44	0,39	0,46
Sm	19,9	50,0	0,34	0,28	0,38	Tu	18,1	58,2	0,41	0,38	0,38
Eu	29,0	43,6	0,13	0,13	0,13	Ib	24,9	40	0,16	0,13	0,14
Id	19,8	51,9	0,35	0,39	0,39	Lu	17,8	76,5	0,46	—	0,43

Величины модуля упругости, найденные экспериментально, относятся к комнатным температурам. Поэтому вычисленные P_0 должны быть несколько больше измеренных [5]. Это правило нарушается только для Gd. При расчете используются $L^{субл}$ и v из [3, 4].

2. РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ МЕТАЛЛА

Для большинства лантаноидов нет экспериментально определенных значений работ выхода электронов из металла φ. Часто φ оценивается только по уравнению Горди — Томаса [6]: $x = a\varphi + b$, где x — электроотрицательность элемента; a и b — эмпирические константы. Поэтому важна всякая другая возможность расчета φ (табл. 1).

Если отчасти коллективизированный электрон слабо связан с отцовским атомом, то потенциальная энергия W электрона, вырываемого из металла, равна взаимодействию этого электрона со всеми остальными частицами металла. Кинетическая энергия ε_Φ, вириально сопряженная с w, вычисляется по формуле Ферми. Поэтому, как предполагал К. А. Путилов [7], работу выхода φ можно считать состоящей из двух частей: $\varphi = \varphi^{I} + \varphi^{II}$. Здесь φ^{I} — работа, которую нужно затратить, чтобы преодолеть энергию взаимодействия электрона W с другими частицами металла; φ^{II} — работа, связанная с преодолением притяжения электрона к металлу, вызванного электрической индукцией. При мгновенном процессе $\varphi^{II} = 0$, но такой процесс не осуществим. Величину φ^{II} можно считать постоянной для больших групп металлов.

Примем для всех лантаноидов $\varphi^{II} = \varphi_0$.

Так как из металла вырываются прежде всего электроны, обладающие наибольшей кинетической энергией, то работа φ^{I} частично производится за счет максимальной энергии движения, равной $^5/_3\,\varepsilon_\Phi$.

Следовательно, $\varphi^{I} = -W - 5/3\,\varepsilon_\Phi$. Так как $-W = 2\varepsilon_\Phi$, то

$$\varphi^{I} = \frac{1}{3}\varepsilon_\Phi \approx \frac{1}{3}\frac{b\eta^{2/3}}{R^2},$$

где R — межатомное расстояние; b — постоянная. Для кристаллов типа $A\ 2^1/_3\ b = 8{,}64$, типа $A1$ и $A3^1/_3\ b \approx 9{,}20$ (для R в Å и φ^I в *эв*).

Работа выхода электронов из лантаноидов рассчитывается по формуле

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{3}\varepsilon_\Phi = \varphi_0 + \frac{1}{3}\frac{b\eta^{2/3}}{R^2}. \qquad (8)$$

Из сопоставления с немногочисленными экспериментальными данными получаем $\varphi_0 = 1{,}3$ *эв*.

В табл. 2 приведены значения φ для лантаноидов, вычисленные по формуле (8). Там же приводятся значения φ, полученные другими способами [6].

Таблица 2

Работа выхода электронов

Металл	R, Å [4]	φ^I, *эв*	φ, *эв*		Металл	R, Å [4]	φ^I, *эв*	φ, *эв*,	
			выч.	по [6]				выч.	по [6]
La	3,74	1,37	2,67	2,71—3,3	Tb	3,53	1,85	3,15	3,09
Ce	3,65	1,42	2,72	2,6—3,07	Dy	3,50	1,88	3,18	3,09
Pr	3,64	1,43	2,73	2,7—2,81	Ho	3,47	1,90	3,20	3,09
Nd	3,63	1,64	2,94	2,9—3,3	Er	3,47	1,90	3,20	3,12
Eu	3,96	1,14	2,44	2,54	Tu	3,45	1,92	3,22	3,12
Ib	3,88	1,26	2,56	2,59	Lu	3,44	1,95	3,25	3,14
Gd	3,57	1,8	3,10	3,07					

Литература

1. *К. А. Путилов.* Изв. АН СССР, Металлы, 1966, № 4, стр. 154.
2. *В. К. Григорович.* Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., «Наука», 1966.
3. Металлургия и термическая обработка. Справочник, т. 1, М., Металлургиздат, 1961.
4. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1965.
5. *Т. Лейбфрид, В. Людвиг.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах, М., ИЛ, 1963.
6. *В. С. Фоменко.* Эмиссионные свойства элементов и химических соединений. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1964.
7. *К. А. Путилов.* Наст. сборник, стр. 66.

А. Г. КОНЯЕВА

АРХИТЕКТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ

Для применения метода термодинамического подобия к металлам необходимо иметь простые соотношения, связывающие их термодинамические свойства с удачно выбранными безразмерными параметрами, характеризующими природу и состояние металлов. Некоторые такие соотношения были получены К. А. Путиловым в приближенной картине строения металлов [1]. Так, было показано, что при 0° К репульсионная энергия

$П^{реп}$ должна быть пропорциональна теплоте сублимации $L_0^{субл}$:

$$L_0^{субл} = 8П^{реп}. \quad (1)$$

Далее, следуя [1], можно принять, что энергия отталкивания электронных оболочек ионов прямо пропорциональна (так же как и для ионных кристаллов) произведению чисел электронов, связанных с каждым ионом, и обратно пропорциональна девятой степени кратчайшего межатомного расстояния R_0 в решетке:

$$П^{реп} = \frac{N}{2}\frac{B}{R_0^9}, \quad (2)$$

где

$$B = \beta(Z-\eta)^2\gamma^2 B_0. \quad (3)$$

Безразмерным параметром, учитывающим строение электронных оболочек ионов металла, является архитектурный коэффициент γ; Z — порядковый номер металла в периодической таблице элементов; η — валентность иона; β — структурный коэффициент, аналогичный второму коэффициенту Маделунга, B_0 — постоянная отталкивания.

Формула (3) позволяет определить архитектурные коэффициенты металлических ионов и сравнить с архитектурными коэффициентами тех же ионов, вычисленными из сопоставления межатомных расстояний в ионных кристаллах. Последние приведены в работе [2].

Из уравнений (1), (2) и (3) получается следующая расчетная формула:

$$\gamma B_0^{1/9} = \frac{c}{Z-\eta}(L_0^{субл}R_0)^{1/2}R_0^4 10^{-43}, \quad (4)$$

где $L_0^{субл}$ в *ккал/г-атом* и R_0 — *в* Å.

Для решетки типа A1 $\beta = 12{,}4$ и $c = 0{,}374$; для решетки типа A2 $\beta = 9{,}8$ и $c = 0{,}422$. Для металлов, кристаллизующихся в решетку типа A3, отношение параметров решетки c/a близко к 1,633 и $\beta \approx 12$, $c = 0{,}380$. Величина $\gamma B_0^{1/9}$ для Na^+ равна $7{,}9\cdot10^{-42}$ единиц. Приняв $\gamma_{Na^+} = 1{,}0$, получим $B_0 \approx 63\cdot10^{-84}$. (Размерность B_0 : $[B_0] = [ML^{11}T^{-2}]$.

Вычисленные по формуле (4) значения γ представлены в таблице. Здесь же дано сравнение архитектурных коэффициентов ионов в металлах и ионных кристаллах.

Так как в металле валентные электроны остаются отчасти связанными с атомами, то электронная оболочка иона в металле не тождественна оболочке иона в ионных кристаллах, и архитектурные коэффициенты, вычисленные двумя методами ([3] и данная работа), могут заметно различаться. Однако при переходе от одного иона к другому в значениях γ для ионных кристаллов и металлов должно наблюдаться некоторое соответствие.

Обращает на себя внимание хорошее совпадение γ для щелочных и щелочноземельных металлов. Это понятно, так как именно в этих металлах отщепляемые от отцовского атома электроны почти полностью свободны, и электронные оболочки иона в металле и ионном кристалле оказываются одинаковыми. В других случаях хорошего совпадения нет, но наблюдается ясно выраженный параллелизм, т. е. для архитектурных коэффициентов ионов в металле имеют место те же закономерности, что и для γ в ионных кристаллах.

Ионы, имеющие сходное строение электронных оболочек, характеризуются близкими значениями архитектурных коэффициентов и образуют вполне определенные группы. Например, все лантаноиды имеют значения $\gamma = 0{,}3$; актиноиды $\gamma = 0{,}1$, что можно использовать для оценки неизвестных теплот сублимаций Np и Pu. Для Np (γNp, решетка A2, $R_0 = 2{,}95$ Å)

Металл	Тип решетки	R_0 Å* [4]	$L_0^{субл}$, ккал/г-атом [5]	Значение γ	
				для металлов	для ионных кристаллов
η = 1					
Li	A2	3,039	38,44	2,4	1,8
Na	A2	3,716	25,87	1,0	1,0
K	A2	4,544	21,49	1,25	1,4
Rb	A2	4,86	19,60	0,8	0,8
Cs	A2	5,309	18,67	0,8	0,8
η = 2					
Be	A3	2,28	77,9	0,9	1,0
Mg	A3	3,20	35,6	0,6	1,0
γ-Ca	A2	3,947	42,2	0,9	1,0
γ-Sr	A2	4,303	39,1	0,7	0,9
Ba	A2	4,347	41,74	0,5	0,9
η = 3					
Al	A1	2,86	77,5	0,5	1,0
Sc	A3	3,256	82,0	0,5	1,0
Y	A3	3,55	102	0,4	1,0
La	A1	3,745	99,6	0,35	1,0
Ce	A1	3,65	85,0	0,3	0,9
Pr	A1	3,649	85,2	0,3	0,7
η = 4					
Zr	A2	3,179	146	0,3	0,5
β-Ti	A2	2,896	112,6	0,3	—
η = 5					
α-Th	A1	3,596	112	0,15	—
Pa		3,24*	110	0,1	—
U		3,06*	118	0,1	—

* Значения R_0 взяты по металлическим радиусам [5].

по формуле (4) получается $L_0^{субл} = 162$ *ккал/г·атом*, а для Pu (решетка A1, $L_0^{субл} = 3{,}026$ Å $\eta = 5$) $L_0^{субл} = 118$ *ккал/г·атом*.

Значения γ в металлах, как правило, получаются несколько меньшими, чем в ионных кристаллах, что соответствует меньшей симметрии электронной оболочки иона в металле, где валентные электроны отчасти сохраняются в оболочке.

Литература

1. *К. А. Путилов.* Изв. АН СССР, Металлы, 1966, № 4, стр. 154.
2. *А. Г. Коняева.* Ж. структ. химии, 1966, т. 7, стр. 789.
3. *Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд.* Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961.
4. Справочник химика. Т. I. Л.— М., ГХИ, 1962.
5. Физико-химические свойства элементов. Киев, «Наукова думка», 1965.

К. А. ПУТИЛОВ

К ВОПРОСУ О ЗАКОНЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ[1]

1. Мы укажем здесь на интересную особенность формулы Ми — Борна[1],

$$\psi = -\eta\eta' e^2/R + B/R^9, \qquad (1)$$

совершенно неожиданную, если исходить из развитой Борном и Ланде [2] точки зрения на эту формулу. Как известно, в этой формуле в члене притя-

[1] *C. Putilov.* Z. Phys., 1924, 76, 814. Статья дана с небольшими сокращениями (*Прим. ред.*).

жения η и η' означают валентности ионов, e — элементарный заряд. Второй член является эмпирическим выражением для эффективного отталкивания электронных оболочек.

Коэффициент второго члена формулы Ми — Борна характеризует величину силы «эффективного» отталкивания ионов. Выражение «эффектное» должно быть особенно подчеркнуто, так как здесь не может быть и речи о кулоновском отталкивании одноименных зарядов.

Неопределенность численного значения эффективной силы отталкивания значительно ограничивает применимость формулы Ми—Борна и вынуждает производить расчеты способом, при котором исключается коэффициент, характеризующий значение этой силы.

Тем не менее можно дать простое и довольно точное правило, которое устанавливает, что значение силы отталкивания, возникающей при взаимодействии любых пар ионов из числа больших групп, может быть найдено, если известно значение этой силы для одной пары.

Мы классифицируем ионы по признаку принятого строения электронных оболочек. Следуя традиции, в слова «принятое строение ионов» мы вкладываем значение, которое было дано представлениями Косселя и схемой Бора и Стонера о вертикальных рядах периодической системы элементов.

С этой точки зрения ионы

$Na^{\cdot}$, $Ka^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$

можно отнести к одной группе, в то время как, например, ион $Li^{\cdot}$, очевидно, должен занимать особое положение. Особое положение должны также занимать три одинаковые в отношении архитектуры электронные оболочки ионов

$Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot}$.

Эффективная сила отталкивания ионов зависит от двух факторов: во-первых, от архитектуры электронных оболочек (здесь принимаются во внимание их геометрические размеры) и, во-вторых, от числа электронов. Мы показываем, что последняя зависимость особенно проста.

Для самых различных пар ионов, непосредственно взаимодействующих (причем во всех исследованных случаях катионы принадлежали к одной, анионы — к другой архитектурной группе) *сила эффективного отталкивания пропорциональна произведению числа электронов, связанных с катионом и анионом.*

Обозначим Z — порядковое число металла; η — его валентность; Z' — порядковое число неметалла; η' — его валентность.

Теперь мы можем в соответствии с указанной выше гипотезой написать формулу Ми—Борна для потенциальной энергии взаимодействия двух противоположно заряженных ионов в следующей форме:

$$\varphi = -\frac{\eta\eta' e^2}{R} + \frac{(Z-\eta)(Z'+\eta')\,Q}{R^9}, \qquad (2)$$

где $Q = \text{const}$ для различных пар ионов.

2. Сформулированную выше закономерность автор получил в результате анализа экспериментально найденных плотностей кристаллов. Избираем дедуктивный метод изложения как более удобный и сравним получаемое из формулы (2) с данными опыта.

Из формулы (2) следует, что потенциальная энергия кристаллических решеток, вычисленная на одну молекулу,

$$\varphi = -\alpha\frac{\eta\eta' e^2}{R} + \beta\frac{(Z-\eta)(Z'+\eta')\,Q}{R^9}, \qquad (3)$$

где α и β — структурные коэффициенты; R — расстояние между соседними противоположно заряженными ионами.

Значения α для различных типов кристаллических решеток с большой точностью были вычислены Маделунгом, Борном, Ланде, Эвальдом, Эмерслебеном [3] и другими.

Значение второго структурного коэффициента β, ввиду быстрой сходимости ряда, состоящего из членов, обратно пропорциональных девятой степени расстояния, должно быть примерно равно числу ближайших к решетке ионов с противоположными знаком, окружающих данный ион. Точность вычисленных таким образом коэффициентов β сомнительна. Тем не менее без дополнительных и при этом довольно произвольных гипотез о зависимости силы отталкивания от ориентации и т. д. нельзя получить более точное значение этого коэффициента.

Вычисленные Эмерслебеном значения структурных коэффициентов кристаллических решеток разных типов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тип решетки	α	β	Тип решетки	α	β
NaCl	1,748	6	ZnS и CuCl	1,638	4
CsCl	1,763	8	Cu_2O	2,058	8
CaF_2	2,519	8			

При абсолютном нуле энергия кристаллической решетки, очевидно, должна быть минимальной. Если воспользоваться этим условием и сформулированной выше гипотезой, то легко найти соотношение между равновесным расстоянием R, которым разделены в кристаллической решетке соседние ионы с противоположными знаками, и произведением числа электронов, связанных с каждым из этих ионов. Если условие минимума $\partial\varphi/\partial R = 0$ применить к формуле (3), то получим в результате

$$\alpha \cdot \eta\eta' e^2/R^2 - 9\beta \cdot \frac{(Z-\eta)(Z'+\eta')Q}{R^{10}} = 0. \tag{4}$$

Из этого следует

$$R = \mu \sqrt[8]{(Z-\eta)(Z'+\eta')}, \tag{5}$$

$$\mu = \sqrt[8]{\frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{1}{\eta\eta'} \cdot \frac{9Q}{e^2}}. \tag{6}$$

Равновесное расстояние R между ионами, а следовательно, и плотность кристаллов при абсолютном нуле можно вычислить для всей группы кристаллов, построенных из ионов, близких по архитектуре (для них Q имеют равные значения; см. п. 2), по формуле (5), если известна плотность одного из кристаллов [1].

Если на ось абсцисс нанести численные значения корня $\sqrt[8]{(Z-\eta)(Z'+\eta')}$, то теоретические значения R для группы кристаллов должны попасть на прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен μ; на этом основании мы и назовем μ «тангенциальным параметром» группы.

[1] Если применить формулу (5) к вычислению R при нормальной температуре, то нужно ограничиться точностью, обусловленной различными значениями коэффициентов линейного расширения кристаллов. По измерениям Ф. Ринне (Z. f. Krist, 56, 408), нагревание на 500° вызывает увеличение R для NaCl на 2% и для KJ на 4%; соответственно формула (5) в этом случае должна дать точность 2%.

В некоторых случаях ионы, электронные оболочки которых построены по общему принципу, образуют кристаллические решетки различных типов (общеизвестен факт, что при нагревании один тип кристаллической решетки может перейти в другой). Мы сравниваем две кристаллические группы, группы C и C_0, сходные тем, что обе построены из ионов одинаковой архитектуры (так что $Q = Q_0$). Если мы, далее, примем, что типы кристаллических решеток группы C не совпадают с типами решетки C_0 ($\alpha \neq \neq \alpha_0$, $\beta \neq \beta_0$) и что валентность ионов в кристаллах C и C_0 различна, то, как показывает формула (6), теоретические значения R для обеих групп должны попасть на две прямые, которые проходят через начало координат. Однако их углы наклона не одинаковы, и тангенс угла наклона μ первой прямой связан с тангенсом угла наклона μ_0 второй прямой соотношением

$$\mu = \mu_0 \sqrt[8]{\frac{\alpha_0 \eta_0 \eta_0' \beta}{\alpha \eta \eta' \beta_0}} \quad (\text{когда } Q = Q_0). \tag{7}$$

Если, например, $\mu_{M \cdot G}$ — тангенциальный параметр щелочных галогенидов, которые кристаллизуются в решетку типа NaCl, то тангенциальный параметр оксидов металлов второй группы, кристаллизующихся в ту же решетку, должен быть равен ($\alpha = \alpha_0$, $\beta = \beta_0$, $\eta_0 = \eta_0' = 1$, $\eta = \eta' = 2$)

$$\mu_{M \cdot\cdot O} = \mu_{M \cdot G} \sqrt[8]{\frac{1}{4}}. \tag{8}$$

Для кристаллов типа NaCl, которые образованы трехзначными ионами одинаковой архитектуры, получаем аналогично

$$\mu_{M \cdot\cdot\cdot P} = \mu_{M \cdot G} \sqrt[8]{\frac{1}{9}}. \tag{9}$$

Если мы теперь возьмем решетку другого типа, например, решетку CsCl, CaF_2 и т. д., то мы должны в формулу (7) подставить значения структурных коэффициентов из табл. 1. При этом нельзя забывать, что β-коэффициенты имеют грубо приближенные значения, и сейчас, как было сказано выше, их точное определение невозможно. В этом случае нужно также учесть неопределенность допускаемой неточности и результат вычисления по формуле (7) принимать с осторожностью. Впрочем, при вычислении численного значения β и β_0 ошибка уменьшается извлечением корня восьмой степени.

Для кристаллов типа CsCl формула (7) дает

$$\mu_{CsCl} = \mu_{M \cdot G} \sqrt[8]{\frac{1{,}75}{1{,}76} \cdot \frac{8}{6}} = 1{,}03 \mu_{M \cdot G}.$$

Отсюда можно с некоторой оговоркой заключить, что значения R для галогенидов цезия, которые кристаллизуются в кубическую решетку с центрированными гранями, должны лежать почти на одной прямой со значениями R щелочно галоидных кристаллов типа NaCl:

$$\underset{\text{(тип CsCl)}}{\mu_{M \cdot G}} \cong \underset{\text{(тип NaCl)}}{\mu_{M \cdot G}}. \tag{10}$$

Для кристаллов типа CaF_2

$$\mu = \mu_{M \cdot G} \sqrt[8]{1{,}75/2{,}52 \cdot 1/2 \cdot 8/6},$$

откуда

$$\underset{\text{(тип } CaF_2\text{)}}{\mu_{M \cdot\cdot G_2}} = 0{,}908 \underset{\text{(тип NaCl)}}{\mu_{M \cdot G}}. \tag{11}$$

Для кристаллов типа CuCl (тип цинковой обманки)

$$\mu = \mu_{M\cdot G}\sqrt[8]{1{,}75/1{,}64\cdot 4/6},$$

откуда

$$\underset{\text{(тип CuCl)}}{\mu_{M\cdot G}} = 0{,}96\underset{\text{(тип NaCl)}}{\mu_{M\cdot G}}. \qquad (12)$$

3. Для вычисления равновесного расстояния R между соседними противоположно заряженными ионами в щелочногалоидных кристаллах с решеткой типа NaCl воспользуемся формулой (5).

Для определения параметра μ одно значение R должно быть задано эмпирически. Примем известной постоянную решетки поваренной соли $2R_{NaCl} = 5{,}628$ Å. Порядковое число натрия $Z = 11$, хлора $Z' = 17$, $\eta = \eta' = 1$; отсюда по формуле (5), если R дано в ангстремах,

$$\underset{\text{(тип NaCl)}}{\mu_{M\cdot G}} = 1{,}47,$$

т. е.

$$R_{M\cdot G} = 1{,}47\sqrt[8]{(Z-1)(Z'+1)}. \qquad (13)$$

Соотношение (10) показывает, что эта формула должна быть действительной также для галогенидов цезия, которые кристаллизуются в кубическую решетку с центрированными гранями.

Далее, сравним теоретические значения R с экспериментальными; последние являются результатом рентгенографического определения атомных констант Эвальдом и Германном (см. [4]) и др. Случаи резкого несовпадения экспериментальных величин у разных авторов отмечены звездочкой.

Таблица 2

$\mu = 1{,}47$	R		$\mu = 1{,}47$	R		$\mu = 1{,}47$	R	
	теор.	экспер.		теор.	экспер.		теор.	экспер.
NaCl	2,81	2,81	KBr	3,30	3,29	RbJ	3,78	3,66
NaBr	3,07	2,97	KJ	3,47	3,52	CsCl*	3,47	3,62—3,56
NaJ	3,23	3,23	RbCl	3,30	3,28	CsBr*	3,78	3,71
KCl	3,03	3,14	RbBr	3,60	3,42	CsJ*	3,98	3,95

При рассмотрении табл. 2 и других, приведенных ниже, нельзя забывать, что точное соответствие обоих рядов цифр в этих таблицах только тогда может иметь место, когда ионы $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, с одной стороны, и Cl', Br', J', — с другой, в действительности имеют точно одинаковую архитектуру; при этом в понятие одинаковой архитектуры мы включаем не только электродинамическое сходство электронных оболочек, но также предположение о равной величине их геометрических размеров.

В табл. 2 отсутствуют галогениды лития, а также соединения фтора. Легко предвидеть, что строение ионов лития не одинаково со строением ионов остальных щелочных металлов; меньше оснований предполагать, что фтор занимает особое положение в группе ионов галогенидов.

В табл. 3 показано, что ион $Li^{\cdot}$ в отношении строения электронной оболочки больше схож с ионом $NH_4^{\cdot}$. Константы кристаллических решеток галогенидов лития и аммония могут быть вычислены по формуле (5), если принять $2R_{LiCl} = 5{,}14$:

$$\underset{(NH_4G)}{\mu_{LiG}} = 1{,}64.$$

Таблица 3

$\mu = 1{,}64$	R		$\mu = 1{,}64$	R		$\mu = 1{,}64$	R	
	теор.	экспер.		теор.	экспер.		теор.	экспер.
LiH	1,95	2,05	LiJ*	2,95	3,03	NH_4Br	3,42	3,45
LiCl	2,57	2,57	NH_4Cl	3,14	3,27	NH_4J	3,60	3,60
LiBr	2,80	2,75						

* *H. Ott*: $R_{LiJ} = 3{,}01$ (Phys. Z., 24, 209).

Для соединений фтора, которые кристаллизуются в решетку типа NaCl, тангенс наклона прямой, представляющей графически формулу (5), находим из значения постоянной решетки для кристалла RbF: $2R_{RbF} = 5{,}63$ Å:

$$\mu_{M\cdot F} = 1{,}345; \qquad R_{M\cdot F} = 1{,}345\sqrt[8]{(Z-1)(Z'+1)}. \tag{14}$$

Если принять, что двухвалентные ионы металлов второй группы по архитектуре электронных оболочек близки к ионам щелочных металлов (далее мы увидим, что это предположение преимущественно оправдывается), то на основании формулы (11) можно теоретически предвычислить тангенс наклона прямой, на которую должны укладываться значения R в кристаллах типа CaF_2 (табл. 4):

$$\mu_{M\cdot\cdot F_2} = 0{,}908\mu_{M\cdot F} = 1{,}22; \qquad R_{M\cdot\cdot F_2} = 1{,}22\sqrt[8]{(Z-2)(Z'+1)}. \tag{15}$$

Таблица 4

$\mu = 1{,}345$	R		$\mu = 1{,}22$	R	
	теор.	экспер.		теор.	экспер.
LiF	1,96	2,00	(MgF_2)	(2,17)	(2,05—1,94)
NaF	2,39	2,32	CaF_2	2,34	2,36
KF	2,58	2,66	SrF_2	2,54	2,54
RbF	2,81	2,81	BaF_2	2,68	2,69
CsF	2,96	3,00			

Архитектура иона кислорода в известной степени родственна ионам галогенидов. Поэтому тангенс наклона прямой, на которую должны лечь значения R для оксидов металлов второй группы [см. формулу (8)], можно предвычислить без введения новых параметров (табл. 5):

$$\mu_{M\cdot\cdot O} = \mu_{NaCl}\sqrt[8]{1/4} = 1{,}236; \qquad R_{M\cdot\cdot O} = 1{,}236\sqrt[8]{(Z-2)(Z'+2)}. \tag{16}$$

Родственны архитектуры ионов селена и теллура. Для селенидов и теллуридов металлов второй группы мы можем принять, что постоянная решетки MgSe: $2R_{MgSe} = 5{,}42$ Å: (табл. 6)

$$\mu_{M\cdot\cdot Se} = 1{,}29.$$
$$M\cdot\cdot Te$$

Для сульфидов металлов второй группы находим их значения постоянной решетки MgS: $2R_{MgSe} = 5{,}08$ Å (табл. 7)

$$\mu_{M\cdot\cdot S} = 1{,}33.$$

Таблица 5

$\mu = 1{,}236$	R теор.	R экспер.	$\mu = 1{,}236$	R теор.	R экспер.
(BeO)	(1,80)	(1,77)	SrO	2,58	2,55
MgO	2,19	2,10	BaO	2,71	2,75
CaO	2,37	2,40			

Таблица 6

$\mu = 1{,}29$	R теор.	R экспер.	$\mu = 1{,}29$	R теор.	R экспер.
MgSe	2,71	2,71	CaTe	3,06	3,05
CaSe	2,92	2,96	SrTe	3,33	3,32
SrSe	3,14	3,12	BaTe	3,50	3,49
BaSe	3,33	3,31			

Ионы $Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot}$ образуют отдельную группу. Если принять эмпирическое значение константы кристаллической решетки CuBr: $R_{CuBr} = 2{,}52$ Å, то расстояние между ионами в кристаллах CuCl, CuJ и AgJ с достаточной точностью можем вычислить по формуле (5):

$$\mu_{CuG} = 1{,}06.$$

Отсюда для AgBr типа NaCl мы имеем по формуле (12) (табл. 8):

$$\mu_{AgBr} = \frac{1}{0{,}96}\mu_{CuCl} \quad \text{или} \quad \mu_{AgBr} = 1{,}11.$$

Таблица 7

$\mu = 1{,}33$	R теор.	R экспер.
MgS	2,54	2,54
CaS	2,74	2,77
SrS	2,99	2,99
BaS	3,14	3,20

Таблица 8

$\mu = 1{,}06$	R теор.	R экспер.	Тип решетки	$\mu = 1{,}06$ $\mu_{AgBr} = 1{,}11$	R теор.	R экспер.	Тип решетки
CuCl	2,31	2,38	CuCl	AgBr	2,80	2,89	NaCl CuCl
CuBr	2,52	2,52		AgJ	2,82	2,81	
CuJ	2,65	2,64		CuZn	2,56	2,55	CsCl
				AgZn	2,73	2,73	

4. Автор проверил все находящиеся в его распоряжении данные о кристаллах, за исключением кристаллов, составленных из ионов, химическая индивидуальность которых не позволяет установить родство их архитектур с другими существующими ионами, принадлежащими к рентгенографически исследованным решеткам. Эти разбросанные данные остаются поневоле неиспользованными, и ясно, что их можно будет принять во внимание только тогда, когда они дополнятся новыми измерениями и появится возможность подразделить их с химической точки зрения на естественные группы. Приведенные выше таблицы содержат только большие группы; группы, состоящие из трех кристаллов, опущены как менее интересные.

Из 51 значения R, вычисленного по 6 известным значениям, 26 отличаются от экспериментальных данных меньше чем на 1%, 16 — на 3% и только 9 показывают большее отклонение, которое при этом не превышает 5,5%. Если бы мы весь этот эмпирический материал захотели систематизировать по правилу аддитивности Брэгга, то нам понадобилось бы 23 параметра по числу ионов, принадлежащих к рассматриваемым кристаллам; в этом случае роль параметров играют «эффективные радиусы». Сомнительно, что при этом можно достичь большей степени точности.

Литература

1. *G. Mie.* Ann. Phys., 1903,B. 11, S. 657; *E. Grüneisen.* ebenda, 1908, B. 26, S. 393; 1912, B. 39, S. 275; 1918, B. 55, S. 371; 1919, B. 58, S. 753.
2. *M. Born, A. Landé.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1918, B. 20, S. 202, 224. *M. Born,* ebenda, 1919, B. 21, S. 533; *A. Landé,* ebenda, 1919, B. 21, S. 644, 653; *A. Landé.* Berl. Sitzungsber. 1919, S. 101; *A. Landé,* Z. Phys., 1920, B. 2, S. 83, 380; 1920, B. 4, S. 410; *E. Madelung, A. Landé.* ebenda, 1920, B 2, S. 230; *M. Born, E. Brody.* ebenda, 1922, B. 7, S. 217; *K. Fajans, K. F. Herzfeld.* ebenda, 1920, B. 2, S. 319;1932, B. 19, S. 141.
3. *E. Madelung.* Phys. Z., 1918, B. 19, S. 531; *M. Born.* Ann. Phys.,1919, B. 61, S. 92, 105; *A. Landé.* ebenda, 1919, B. 61; *P. P. Ewald,* ebenda, 1921, B. 64, S. 272, 284; *O. Emersleben.* Phys. Z., 1923. B. 24, S. 94.
4. *Landolt-Börnstein.* Physikalisch-Chemische Tabellen. 1931.

Н. И. МЕЛЬНИЧЕНКО

К ВОПРОСУ О МЕТОДАХ ВЫЯВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ

1. Известно, что термодинамическое подобие веществ ограничено определенной областью значений параметров состояния. Так, вещества, подобные при сопоставлении их насыщенных паров или двухфазных состояний (жидкость — пар), могут не оказаться подобными в кристаллическом состоянии или при сравнении в виде сжатых жидкостей.

Для выявления термодинамически подобных веществ по взглядам К. А. Путилова диаграмму состояния любого вещества необходимо расчленить на области: 1) Дебая (кристаллическое состояние); 2) Бачинского — Бриджмена (сжатые жидкости); 3) Ван-дер-Ваальса (насыщенный пар — жидкость). В области Ван-дер-Ваальса о термодинамическом подобии веществ свидетельствует приблизительное совпадение: 1) критических коэффициентов или обратных величин — критериев Юнга ($I = RT_к/p_кV_к$); 2) констант Трутона $L_{пар}/T_{кип}$ (разность энтропий пара и жидкости в соответственных состояниях); 3) энтропий в критических состояниях [1]. Для подобия веществ, хотя бы только в области Ван-дер-Ваальса недостаточно совпадения одного из названных критериев.

Выявление критериев термодинамического подобия веществ определяется конкретными практическими задачами. Например, Чечеткин [2] при исследовании высокотемпературных теплоносителей нашел, что эти вещества «термодинамически подобны, если они имеют одинаковую молекулярную структуру в твердом состоянии, один и тот же тип межатомной связи и одинаковые критические коэффициенты». На основании этих критериев А. В. Чечеткин произвел распределение высокотемпературных теплоносителей на группы термодинамически подобных.

Бадылькес [3] предложил обобщенный метод расчета термодинамических свойств холодильных агентов на основе развития теории термодинамического подобия и применил критерии Гульдберга ($T_{кип}/T_к$) и Менделеева ($lnp_к$) для классификации веществ.

2. Закон соответственных состояний более или менее справедлив для веществ, близких по своему химическому строению. Для классификации веществ на основе этого закона важно подобрать дополнительные критерии, позволяющие однозначно определять принадлежность вещества к той или иной группе термодинамического подобия.

Автор данной работы пришел к выводу, что для распределения веществ по группам термодинамического подобия можно воспользоваться одной из

основных характеристик вещества — температурной зависимостью давления насыщенного пара жидкости.

Карапетьянц [4] подчеркивает, что «фонд данных по температурной зависимости давления пара в настоящее время незначителен». Очевидно, возникает необходимость изыскать сравнительно простую формулу для описания температурной зависимости давления насыщенного пара жидкостей, достаточно общую, обеспечивающую удовлетворительную точность вычислений и пригодную для классификации веществ по параметрам этой формулы.

В результате изучения и обработки различных справочных данных для большого количества веществ автором совместно с К. А. Путиловым была найдена новая формула для давления насыщенного пара различных жидкостей в зависимости от температуры [5]:

$$\pi - \pi_0 = K\left[(\tau - \tau_0)^n + \theta(\tau - \tau_0)^{n/2}(1 - \tau)^{3/2}\right], \qquad (1)$$

где $\pi = p/p_к$ — приведенное давление пара; $\tau = T/T_к$ — приведенная температура пара; $T_к$ и $p_к$ — температура и давление насыщенного пара при критическом состоянии вещества; $\tau_0 = T_0/T_к$ — приведенная температура пара в тройной точке; $\pi_0 = p_0/p_к$ — приведенное давление пара в тройной точке.

Коэффициент K, как нетрудно видеть, не является произвольным, а определяется из (1) при $\tau = 1$:

$$K = \frac{1 - \pi_0}{(1 - \tau_0)^n}. \qquad (2)$$

Параметрами формулы (1), характеризующими вещество, являются показатель степени n и коэффициент θ. Эта формула с удовлетворительной для инженерной практики точностью описывает температурную зависимость давления насыщенного пара самых различных жидкостей в интервале температур от точки кипения (а часто почти от точки плавления) вплоть до критической точки [6]. Она применима как для весьма летучих веществ, так и для веществ с очень низкой температурой кипения. Формула (1) справедлива как для нормальных, так и для ассоциированных жидкостей; например, для тяжелой воды [7] формула (1) хорошо применима в интервале температур от 40° С и до критической, причем расхождения вычисленных и табличных данных составляют десятые доли процента.

3. Формула (1) более удобна для выявления термодинамически подобных веществ, чем логарифмическая зависимость. Из последних для целей классификации веществ пригодно в сущности только уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\lg p_к - \lg p = f\frac{T_к - T}{T} \qquad (3)$$

или

$$\ln\frac{1}{\pi} = 2{,}3f\left(\frac{1}{\tau} - 1\right), \qquad (4)$$

так как оно содержит только один параметр f [8]. Однако это уравнение не точно. Например, если считать параметр f величиной, постоянной во всем интервале температур, то для хлора при —83° С отклонения вычисленных давлений от табличных составляют 36% , а для аммиака при —70° С достигают 52%. Сравнение формул (1) и (3) для кислорода и водорода показывает, что отклонения от табличных данных по формуле (3) доходят до 46%, а по формуле (1) они в большинстве случаев не превышают одного процента.

Поэтому естественно использовать формулу (1) для выбора наиболее пригодных критериев выявления термодинамически подобных веществ в ваальсовской области температур и давлений.

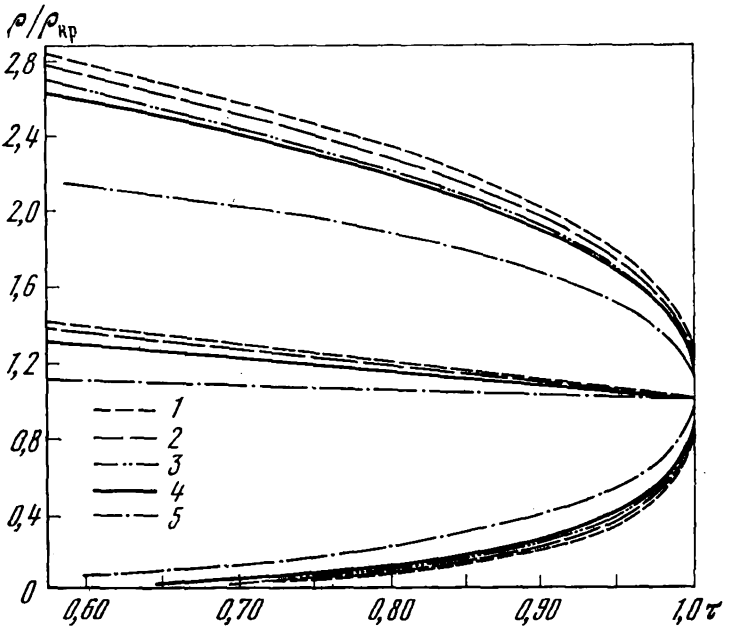


Рис. 1. Зависимость приведенной плотности от приведенной температуры для некоторых веществ

1 — $C_4H_{10}O$; *2* — C_3H_{12}; *3* — O_2. Xe; *4* — Ar; *5* — He, H_2

4. Исследование температурной зависимости давления насыщенного пара и температурной зависимости плотности (удельных объемов) жидкости и пара приводит к утверждению, что подобие в области Ван-дер-Ваальса должно быть дифференцировано на подобие по форме зависимости давления пара от температуры и на подобие по форме зависимости плотностей пара и жидкости от температуры. В этом легко убедиться, анализируя графики (рис. 1), иллюстрирующие правило Матиаса [9].

На рис. 1 кривые для гелия и водорода совпадают, что указывает на подобие этих веществ по температурной зависимости плотностей пара и жидкости. Но по температурной зависимости давления насыщенного пара гелий и водород вовсе не являются подобными. На том же рисунке видно, что по температурной зависимости плотностей пара и жидкости ксенон и кислород термодинамически подобны. Но данные опыта и в согласии с ними формула (1) показывают, что по зависимости давления пара от температуры ксенон и кислород отнюдь не являются подобными. Далее, из рис. 1 следует, что термодинамические свойства аргона и ксенона различны; однако кривые температурной зависимости давления пара аргона и ксенона почти совпадают. Эти примеры — не исключение. Таких случаев можно указать много. Они определенно подтверждают высказанное нами положение, что область Ван-дер-Ваальса должна быть дифференцирована на сопоставление в одних случаях кривых температурной зависимости давления насыщенного пара, а в других — кривых температурной зависимости плотности жидкости и пара, т. е. следует различать «вещества, термодинамически подобные в области Ван-дер-Ваальса по давлению насыщенного пара», и «вещества, термодинамически подобные по ортобарическим плотностям».

5. Формула (1) была применена для классификации веществ по характеру зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры. Для распределения веществ на группы термодинамически подобных была

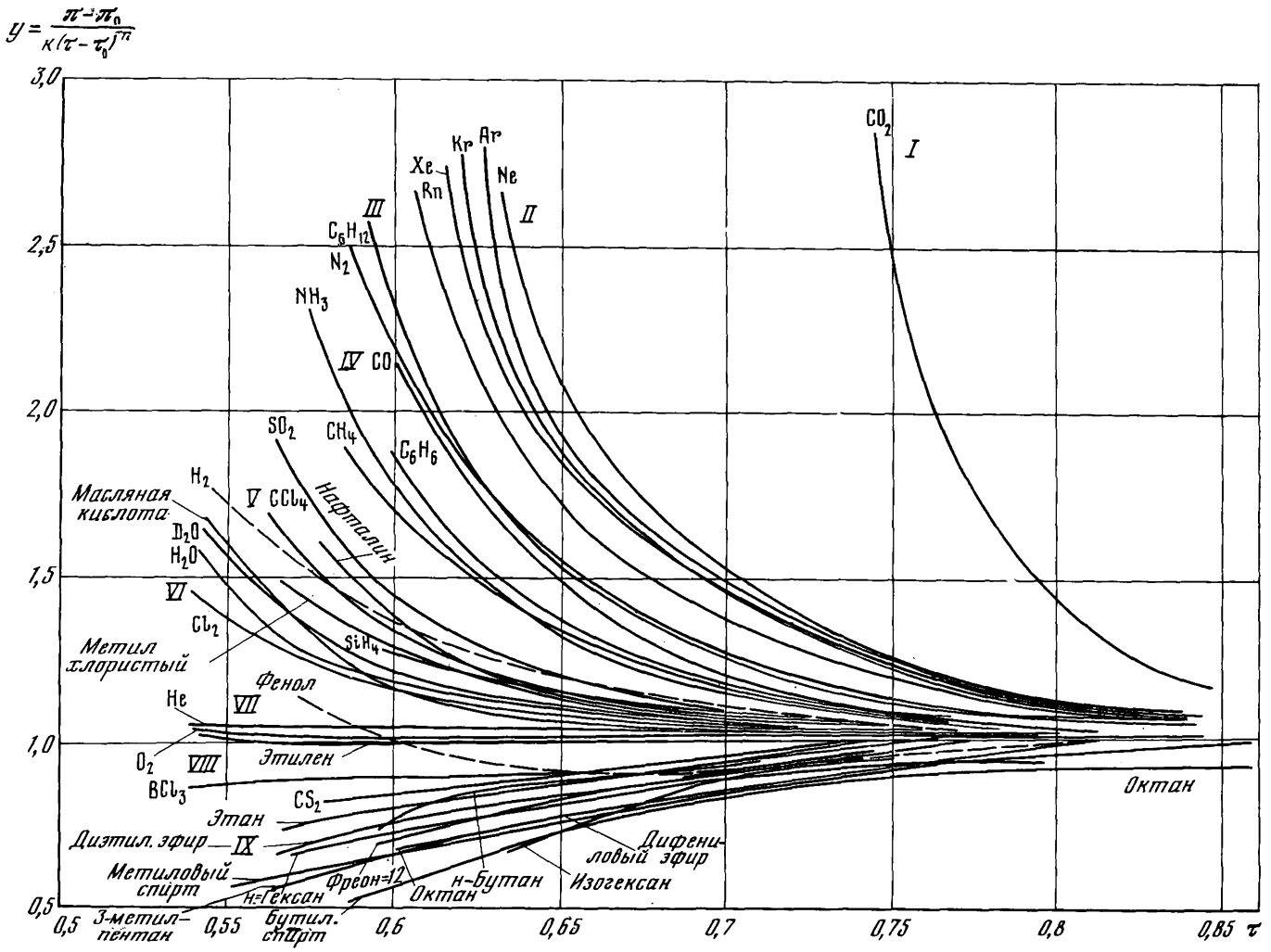


Рис. 2. Зависимость $y = f(\tau)$ для групп термодинамически подобных веществ

выбрана величина

$$y = \frac{\pi - \pi_0}{K(\tau - \tau_0)^n}. \qquad (5)$$

Аргументом здесь является удаленность приведенной температуры рассматриваемого состояния τ от приведенной температуры тройной точки τ_0 (или, что почти то же самое, от приведенной температуры плавления). Следовательно, температурные зависимости давления насыщенного пара жидкостей в приведенных параметрах $\pi = f(\tau)$ будут подобными тогда, когда для этих веществ показатели степени n и приведенные температуры плавления τ_0 будут иметь достаточно близкие значения. Для температур от нормальной точки кипения и до тройной точки, кроме того, не должны сильно различаться и величины θ, которые связаны со свойствами вещества вблизи кристаллизации.

Значительная трудность в выявлении веществ, подобных по давлению пара, заключается в том, что только при температурах выше нормальной точки кипения ход кривых $\pi = f(\tau)$ более или менее одинаков для термодинамически близких веществ; в интервале же температур между точкам плавления и кипения особенно сильно сказываются индивидуальные свойства веществ.

Это обстоятельство впервые было отчетливо установлено Бачинским [10] при попытке уточнить уравнение Яролимека [11]. Последнее отличалось точностью и общностью при давлениях пара более 2—3 *атм*, но оказалось малопригодным и часто совсем не применимым при низких давлениях. Исследуя это уравнение, Бачинский нашел, что отступления от него для некоторых веществ имеют совершенно индивидуальный характер. Поэтому оказалось невозможным уточнить уравнение Яролимека дополнительными членами так, чтобы в таком расширенном виде оно сохранило свою общность.

Расчеты по формуле (1) показали, что вещества, подобные по давлению пара в области выше атмосферного давления (вплоть до критической точки), при малых давлениях утрачивают подобие. Этого и следовало ожидать, так как физические свойства жидкости вблизи тройной и критической точек существенно различны.

6. Итак, применяя формулу (1) для выявления веществ, подобных по давлению насыщенного пара жидкостей, надо, во-первых, руководствоваться соотношением (5) при $\tau = 0{,}6$ (близкой к нормальной температуре кипения многих веществ), во-вторых, следует учитывать роль граничного температурного параметра τ_0, в-третьих, учитывать также влияние коэф-

Группы термодинамически подобных веществ

Группа	Типичные представители группы	y при $\tau = 0{,}6$	n	τ_0	θ
I	CO_2; SF_6; UF_6	Очень велико	2—2,2	0,7—0,67	2—1,6
II	Ne; Ar; Kr; Xe; Rn	Больше 3	2,5	0,56—0,54	0,9—0,6
III	N_2; CO; C_6H_{12}	2,5—2,0	2,8—3,3	0,54—0,50	0,4—0,36
IV	CH_4; NH_3; C_6H_6	2,0—1,5	3,0—3,3	0,50—0,48	0,3—0,2
V	SO_2; CCl_4; SiH_4	1,5—1,2	3,3—4,3	0,48—0,33	0,14—0,10
VI	H_2O; D_2O; Cl_2	1,2—1,1	3,5—4,3	0,43—0,40	0,10—0,04
VII	Hl; O_2; C_2H_4	1,1—1,0	3,0—4,0	0,4—0,2	0,04—0,0
VIII	CS_2; BCl_3	1,0—0,8	4,0—4,8	0,4—0,3	Отрицат.
IX	Эфиры, спирты, углеводороды, фреоны	0,8—0,5	4,5—6,2	0,4—0,3	»

фициента θ (особенно при $\tau < \tau_{кип}$), т. е. принимать во внимание значение второго члена формулы (1).

На рис. 2 изображены графики функции $y = f(\tau)$ в интервале температур от $\tau = 0{,}5$ до $\tau = 0{,}8$, представляющем наибольший практический интерес.

По значениям y при $\tau = 0{,}6$ (вблизи приведенной температуры кипения многих веществ) произведена классификация около 50 веществ на группы термодинамически подобных (см. таблицу). Отметим, что с увеличением номера группы увеличивается показатель степени n и уменьшаются значения y (от ∞ до 0,5) и τ_0 (от 0,7 до 0,3); θ же уменьшается от 2 до 0 и далее имеет отрицательные значения.

Конечно, такая разбивка веществ на девять групп в известной мере условна.

Литература

1. *К. А. Путилов.* Стенограммы докладов Университета физико-химии им ак. Н. Д. Зелинского. М., 1938.
2. *А. В. Четткин.* Высокотемпературные теплоносители. М., Госэнергоиздат, 1962.
3. *И. С. Бадылькес.* Обобщенный метод расчета термодинамических свойств холодильных агентов. М., Госторгиздат, 1963.
4. *М. Х. Карапетьянц, Чэн Гуанг-юе.* Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961.
5. *К. А. Путилов, Н. И. Мельниченко.* Ж. физ. химии, 1962, т. 36, № 7, стр. 1611.
6. *Н. И. Мельниченко.* Инж.-физ. ж., 1963, № 7, стр. 50.
7. *Н. И. Мельниченко.* Теплоэнергетика, 1964, № 6, стр. 63.
8. *I. D. Waals Van der.* Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. LPZ, 1881.
9. *I. R. Partington.* An advanced treatise on physical chemistry. V. 1. London, 1949.
10. *A. Batschinsky.* Nature, 1927, v. 119, 198.
11. *A. Iarolimek.* Wiener Monatsh., 1882, B. 3, S. 835; 1883, B. 4, S. 193.

К. А. ПУТИЛОВ

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТЕЙШИХ ЖИДКОСТЕЙ

Ставя своей задачей исследовать простейшие в отношении термодинамических свойств вещества («квазиреальную жидкость» и ее насыщенные и перегретые пары), мы примем, вслед за Ми и Грюнейзеном, что стабильность вещества обеспечивается двучленной формулой потенциала взаимодействия молекул

$$\varphi = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}, \tag{1}$$

где $n > m$.

Но, исходя из этого простейшего потенциала взаимодействия молекул, мы, в отличие от Ми, Грюнейзена, Борна и других авторов, не пойдем по пути статистического развития теории, но попробуем применять другой метод развития теории — молекулярно-термодинамический, а именно из теории статистики будем основываться только на теореме о вириале, которую, применив уравнение (1), совместим с уравнениями термодинамики. На полученные таким образом соотношения, еще довольно общего характера, мы наложим условия, которые удовлетворяют некоторым термодинамическим фактам, имеющим универсальную значимость.

1. ВЫВОД ТЕРМИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Теорема о вириале устанавливает, что

$$2E = -\overline{\Sigma r f(r)} + 3pv. \tag{2}$$

Здесь E — молекулярно-кинетическая энергия; $f(r)$ — сила взаимодействия молекул или атомов.

Что касается внутримолекулярных (межатомных) взаимодействий, то, как известно, вириал этих сил равен удвоенному значению кинетической энергии внутримолекулярных колебаний и молекулярного вращения:

$$-\overline{\Sigma r f(r)} = 2E.$$
внутримол. вращ. и колеб.

Таким образом, мы можем считать уравнение (2) отнесенным только к межмолекулярным взаимодействиям, причем в этом случае под E должны будем подразумевать одну только кинетическую энергию поступательного движения молекул, которую, оставляя в стороне область вырождения, можно считать равной $3/2\,RT + \Delta E$, где ΔE есть отклонение от нормального (газового) значения поступательной кинетической энергии, вызывае-

мое ускорениями или замедлениями движения под действием межмолекулярных сил.

Для межмолекулярного взаимодействия по уравнению (1) имеем

$$f(r) = -\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{m\alpha}{r^{m+1}} + \frac{n\beta}{r^{n+1}}$$

или, обозначая энергию притяжения через $\varphi_m = -\alpha/r^m$ и энергию отталкивания через $\varphi_n = +\beta/r^n$, получаем

$$rf(r) = m\varphi_m + n\varphi_n,$$

следовательно,

$$\overline{\Sigma r f(r)} = m \cdot \overline{\Sigma \varphi_m} + n\overline{\Sigma \varphi_n}.$$

Обозначая среднее по времени значение суммарной потенциальной энергии притяжения через Π_m и отталкивания через Π_n, мы можем переписать уравнение (2) в следующем виде:

$$3RT + 2\Delta E = -m\Pi_m - n\Pi_n + 3pv.$$

Отсюда

$$pv = RT + \frac{2}{3} \cdot \Delta E + \frac{m}{3} \cdot \Pi_m + \frac{n}{3} \Pi_n. \tag{3}$$

Зависимость величин Π_m и Π_n от объема устанавливается уравнением (1). Действительно, если мы в k раз увеличим расстояния между всеми молекулами, сохранив некоторое заданное их распределение по отношению друг к другу, то каждый член суммы Π_m, а следовательно, и вся сумма Π_m уменьшится в k^m — раз, тогда как объем v возрастет в k^3 раз. Следовательно, Π_m является однородной функцией v с показателем однородности $-m/3$, так же как и Π_m с показателем однородности— $n/3$. Тогда по теореме Эйлера

$$v\frac{\partial \Pi_m}{\partial v} = -\frac{m}{3}\Pi_m, \qquad v\frac{\partial \Pi_n}{\partial v} = -\frac{n}{3} \cdot \Pi_n. \tag{4}$$

Поскольку характер распределения молекул в пространстве при наличии сил взаимодействия зависит от температуры, мы должны считать, что производные в уравнении (4) берутся при неизменности температуры.

На основании сказанного мы вправе принять, что

$$\Pi_m = \frac{f_m(t)}{v^{m/3}} \quad \text{и} \quad \Pi_n = \frac{f_n(t)}{v^{n/3}}, \tag{5}$$

где $f_m(t)$ и $f_n(t)$ суть какие-то функции температуры.

Аналогичное функциональное строение должны иметь и вириальные компоненты молекулярно-кинетической энергии:

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_n, \qquad \Delta E_m = \frac{F_m(t)}{v^{m/3}} \quad \text{и} \quad \Delta E_n = \frac{F_n(t)}{v^{n/3}}, \tag{6}$$

где функция $F_m(t)$ каким-то образом сопряжена с $f_m(t)$, а функция $F_n(t)$ сопряжена с $f_n(t)$.

Введем обозначения:

$$\frac{2}{3}F_m(t) + \frac{m}{3}f_m(t) = -A(t) = -A \text{ и } \frac{2}{3}F_n(t) +$$

$$+ \frac{n}{3}f_n(t) = B(t) = B, \tag{7}$$

тогда уравнение (3) можно записать в следующем виде:

$$p + \frac{A}{v_3^{\frac{m}{3}+1}} = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v_3^{\frac{n}{3}+1}}. \qquad (8)$$

Второй член этой функции мы будем называть аттракционным давлением, последний член — репульсионным давлением.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТТРАКЦИОННОГО И РЕПУЛЬСИОННОГО ДАВЛЕНИЯ

Несомненно, наша исходная предпосылка о двучленной форме потенциала взаимодействия груба и даже для нашей цели, вероятно, недостаточно приближена к действительности. Желая уточнить теорию, мы могли бы идти двумя путями. Следуя довольно распространенной методике, мы могли бы считать, что уравнение (1) представляет собой доминирующие по величине члены разложения потенциала взаимодействия в ряд Тейлора по аргументу r^{-1}. Стремясь уточнить теорию, мы могли бы взять не два, а более или менее значительное число членов ряда с показателями при r: m_1, m_2, m_3,..., n_1, n_2, n_3 и т. д. Очевидно, что в этом случае вместо уравнения состояния (8) мы получили бы аналогичное по своей структуре уравнение состояния с соответственно бо́льшим числом членов, выражающих аттракционное и репульсионное давление. Известно, что такой путь был испытан многими авторами, но вследствие громоздкости уравнений оказался практически непригодным. Существенным недостатком указанного пути уточнения теории является трудно устранимый произвол в выборе численных значений показателей степени m_1, m_2,..., n_1, n_2,...

Можно, и, по-видимому, это наиболее плодотворно, идти по другому пути. Рассуждаем следующим образом.

Характер притягательного (аттракционного) взаимодействия между молекулами весьма разнообразен. Соответственно преобладанию той или иной природы этих сил доминирующим членам (разложения в ряд аттракционного потенциала по аргументу r^{-1}) может оказаться член с тем или иным значением показателя m, причем маловероятно, чтобы все остальные члены были пренебрежимо малы в сравнении с одним или двумя-тремя доминирующими членами. Иначе говоря, функциональное строение аттракционного потенциала, а следовательно, и аттракционного давления в высшей степени сильно зависит от рода молекул. Поэтому хотя для простейшего в отношении термодинамических свойств вещества допустимо считать, что аттракционное давление выражается соответственно уравнению (8) одним членом $A(v_3^m + 1)$, но необходимо потребовать, чтобы показатель m характеризовал главную термодинамическую специфичность вещества. Применение метода подобия в термодинамике (теория соответственных состояний), по-видимому, достаточно убедительно показывает, что главенствующее значение в оценке термодинамической специфичности вещества играет критерий Юнга: $RT_k/p_k v_k$, где индекс k относится к критическому состоянию. Поэтому для уточнения теории в отношении аттракционных сил мы, сохраняя одночленное выражение аттракционного давления, определим в последующем показатель степени m в строгом соответствии с численным значением критерия Юнга.

В отличие от аттракционных сил, имеющих специфический характер и, конечно, не представляющих собою атрибут вещества (термодинамически допустима фаза, в которой молекулы не имеют притягательного взаимодействия), репульсионные силы, безусловно, являются атрибутом вещества (без отталкивания молекулы были бы взаимно проницаемы), и, как показывают факты, репульсионный потенциал есть универсальная

функция расстояния между молекулами. Хотя неспецифичность репульсионного потенциала поныне не пояснена и не показана волновой механикой, тем не менее элементарная чуткость к фактам обязывает нас со всей решительностью признать эту неспецифичность. Строго говоря, здесь речь идет о количественном отличии репульсионного взаимодействия от взаимодействия аттракционного, но для рассматриваемой нами проблемы количественное отличие перерастает в качественное.

Появившиеся в последние годы в довольно большом числе волномеханические вычисления отталкивательных сил с использованием экспоненциальных функций расстояния заставили многих забыть о крупных успехах, которые в предыдущие годы были достигнуты применением для потенциала отталкивательных сил замечательного по своей простоте выражения: $\varphi = B/r^9$. Весьма достойно внимания, что производившаяся некоторыми авторами замена показателя степени девять на более или менее близкие к этому числу значения, мотивированные теоретическими или эмпирическими соображениями, в действительности никогда не давала лучшего результата. Весьма достойно внимания также и то обстоятельство, что довольно многочисленные и упорные попытки связать коэффициент B с якобы особой ролью периферических электронов потерпели полнейший крах. Напротив, анализом фактов было показано, что в отталкивании атомов роль глубинных и периферических электронов равноценна; коэффициент B для взаимодействия двух каких-либо атомов (в серии пар, образованных из атомов более или менее сходной электронной структуры) пропорционален произведению чисел электронов, связанных с этими атомами. Этот установленный автором данной статьи закон опроверг господствовавшую одно время теорию примитивного электростатического истолкования эмпирически найденного репульсионного потенциала B/r^9.

Наконец, в высшей степени достойно внимания, что анализ классических опытов Бриджмена, произведенный с большой тщательностью А. И. Бачинским, привел к следующему выводу: при малых расстояниях между молекулами (при давлениях порядка 1000 — 15 000 *атм*) отталкивание происходит обратно пропорционально (для энергии) 18-й степени расстояния. При еще больших давлениях (порядка 20 000 *атм* и выше) наблюдаемые отклонения от закона Бачинского, по-видимому, объясняются проявлением отталкивания, обратно пропорционального (для энергии) 27-й степени расстояния.

На основании всего сказанного можно высказать убеждение, что репульсионный потенциал выражается функцией, которая может быть разложена в ряд по степеням r^{-9} как аргумента:

$$\varphi_n = \frac{B_1}{r^9} + \frac{B_2}{(r^9)^2} + \frac{B_3}{(r^9)^3} + \ldots \qquad (9)$$

Вследствие быстрого убывания членов этого ряда в весьма значительном интервале давлений можно ограничиваться первым членом ряда.

Итак, в соответствии с уравнением (8) и изложенными соображениями мы будем пользоваться нижеследующим уравнением состояния:

$$p + \frac{A}{v^\mu} = \frac{RT}{v} + \frac{B_1}{v^4} + \frac{B_2}{v^7} + \ldots, \qquad (10)$$

где μ есть специфический для данного вещества показатель степени, определяемый указанным ниже способом из критерия Юнга.

В последующем для сокращения записи мы будем выписывать только один член репульсионного давления, обозначая показатель степени при v через ν (для первого члена $\nu = 4$, для второго $\nu = 7$ и т. д.).

Применяя уравнение (10) к критическому состоянию, имеем

$$p_k + \frac{A_k}{v_k^{\mu}} = \frac{RT_k}{v_k} + \frac{B_k}{v_k^{\nu}}, \tag{10'}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = 0 \text{ дает: } \frac{\mu A_k}{v_k^{\mu+1}} = \frac{RT_k}{v_k^2} + \frac{\nu B_k}{v_k^{\nu+1}}, \tag{10''}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = 0 \text{ дает: } \frac{\mu(\mu+1)A_k}{v_k^{\mu+2}} = \frac{2 \cdot RT}{v_k^3} + \frac{\nu(\nu+1)B_k}{v_k^{\nu+2}}. \tag{10'''}$$

Умножая уравнение (10″) на $(\nu + 1)/v$ и вычитая из него (10‴), получим

$$\frac{\mu[(\nu+1)-(\mu+1)]A_k}{v_k^{\mu+2}} = \frac{(\nu+1-2)}{v_k^3} \cdot RT$$

откуда

$$A_k = \frac{\nu-1}{(\nu-\mu)\mu} RT_k \cdot v_k^{\mu-1}. \tag{11}$$

Умножая уравнение (10″) для критического состояния на $(\mu+1)/v_k$ и вычитая его из (10‴), получим

$$0 = \frac{[2-(\mu+1)]RT_k}{v_k^3} + \frac{\nu[(\nu+1)-(\mu+1)]B_k}{v_k^{\nu+2}},$$

откуда

$$B_k = \frac{\mu-1}{(\nu-\mu)\nu} RT_k \cdot v_k^{\nu-1}. \tag{12}$$

Подставляя (11) и (12) в уравнение (10′) для критического состояния, находим

$$p_k + \frac{\nu-1}{(\nu-\mu)\mu} \cdot \frac{RT_k}{v_k} = \frac{RT_k}{v_k} + \frac{\mu-1}{(\nu-\mu)\nu} \cdot \frac{RT_k}{v_k},$$

откуда

$$p_k v_k = \left[1 + \frac{\mu-1}{(\nu-\mu)\nu} - \frac{\nu-1}{(\nu-\mu)\nu}\right] RT_k$$

или

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{1}{\frac{(\nu-\mu)\nu\mu + (\mu-1)\mu - (\nu-1)\nu}{(\nu-\mu)\nu\mu}} = \frac{(\nu-\mu)\nu\mu}{(\nu-\mu)\nu\mu - \mu^2 - \mu - \nu^2 + \nu} =$$

$$= \frac{(\nu-\mu)\nu\mu}{(\nu-\mu)\nu\mu - (\nu^2-\mu^2) + (\nu-\mu)}.$$

Сокращая числитель и знаменатель на $(\nu - \mu)$, окончательно получаем

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{\nu\mu}{\nu\mu - (\nu+\mu) + 1}. \tag{13}$$

Обозначим критерий Юнга через Y_0:

$$Y_0 = \frac{RT_k}{p_k v_k}$$

и решим уравнение (13) относительно μ:

$$[\nu\mu - \nu - \mu + 1] \cdot Y_0 = \nu\mu, \qquad \mu[(\nu-1)Y_0 - \nu] = (\nu-1)Y_0.$$

Стало быть,

$$\mu = \frac{(\nu - 1) Y_0}{(\nu - 1) Y_0 - \nu}, \tag{14}$$

или, учитывая, что $\nu = 4$,

$$\mu = \frac{3Y_0}{3Y_0 - 4}. \tag{14'}$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Исходя из принятого нами уравнения состояния

$$p + \frac{A}{v^\mu} = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^4},$$

определим внутреннюю энергию как функцию T и v. Для этой цели обращаемся к известному уравнению термодинамики:

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Обозначив производные по T от A и B через A' и B', имеем

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{A}{v^\mu} + \frac{B}{v^4}, \qquad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{RT}{v} - \frac{A'T}{v^\mu} + \frac{B'T}{v^4}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{A - A'T}{v^\mu} - \frac{B - B'T}{v^4}.$$

Интегрируя это уравнение и обозначая зависящую только от одной температуры часть энергии через $U_{(T)}$, находим

$$U = U_{(T)} - \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{A - A'T}{v^{\mu-1}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{B - B'T}{v^3}. \tag{15}$$

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Свободную энергию определяем, пользуясь известным уравнением

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T.$$

А именно имеем

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = p = \frac{RT}{v} - \frac{A}{v^\mu} + \frac{B}{v^4}.$$

Интегрируя и обозначая зависящую только от T часть свободной энергии через $F_{(T)}$, получаем

$$-F = -F_{(T)} + RT \ln v + \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{A}{v^{\mu-1}} - \frac{1}{3} \cdot \frac{B}{v^3}$$

или

$$F = F_{(T)} - RT \ln v - \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{A}{v^{\mu-1}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{B}{v^3}. \tag{16}$$

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Принимая во внимание, что $F = U - TS$, и применяя уравнения (15) и (16), находим

$$S = S_{(T)} + R \ln v + \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{A'}{v^{\mu-1}} - \frac{1}{3} \cdot \frac{B'}{v^3}. \qquad (17)$$

То же самое уравнение для S получается непосредственно из уравнения (16) на основании формулы $S = -(\partial F/\partial T)_v$. Очевидно, что

$$S_{(T)} = F'_{(T)} = \frac{U_{(T)} - F_{(T)}}{T}.$$

6. ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ

Из формулы (17) следует, что теплота парообразования простейших жидкостей равна

$$r = T(S_{\text{пар}} - S_{\text{жидк}}) = RT \ln \frac{v_{\text{пар}}}{v_{\text{жидк}}} -$$
$$- \frac{1}{\mu - 1} A'T \left(\frac{1}{v^{\mu-1}_{\text{жидк}}} - \frac{1}{v^{\mu-1}_{\text{пар}}} \right) + \frac{1}{3} \cdot B'T \left(\frac{1}{v^3_{\text{жидк}}} - \frac{1}{v^3_{\text{пар}}} \right). \qquad (18)$$

Эту формулу можно упростить, дифференцируя уравнение состояния по T при $v = \text{const}$ и умножая все числа на T:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{v} - \frac{A'T}{v^\mu} + \frac{B'T}{v^4}.$$

Умножая все члены уравнения на v и учитывая, что

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

получаем

$$pv + v \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = RT - \frac{A'T}{v^{\mu-1}} + \frac{B'T}{v^3}. \qquad (19)$$

Применяя это уравнение к жидкости для состояния ее равновесия с паром и учитывая, что величина $p + (\partial U/\partial v)_T = T(\partial p/\partial T)_v$ представляет собою скрытую теплоту расширения l, можно левую часть уравнения заменить[1] через $r\, v_{\text{жидк}}/(v_{\text{пар}} - v_{\text{жидк}})$.

Таким образом, из (19) находим

$$- \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{A'T}{v^{\mu-1}_{\text{жидк}}} = \frac{1}{\mu - 1} \cdot r \frac{v_{\text{жидк}}}{v_{\text{пар}} - v_{\text{жидк}}} - \frac{1}{\mu - 1} RT - \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{B'T}{v^3_{\text{жидк}}}$$

и аналогично для пара

$$+ \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{A'T}{v^{\mu-1}_{\text{пар}}} = - \frac{1}{\mu - 1} \cdot l_{\text{пар}} v_{\text{пар}} + \frac{1}{\mu - 1} RT + \frac{1}{\mu - 1} \cdot \frac{B'T}{v^3_{\text{пар}}}.$$

Для состояний пара, не слишком близких к критическому, произведение скрытой теплоты расширения пара на объем ($l_{\text{пар}}\, v_{\text{пар}}$) можно приближенно считать равным, как для идеального газа, RT [такая замена правомочна, поскольку при подстановке полученных выше соотношений в уравнение (18) член $l_{\text{пар}} v_{\text{пар}}/(\mu - 1)$ оказывается малым сравнительно с другими членами этого уравнения].

[1] См. примечание в конце статьи.

Итак, уравнение (18) может быть переписано следующим образом:

$$r\left(1-\frac{v_{\text{жидк}}}{v_{\text{пар}}-v_{\text{жидк}}}\right)\approx RT\ln\frac{v_{\text{пар}}}{v_{\text{жидк}}}-\frac{1}{\mu-1}\cdot RT+ \tag{20}$$

$$+\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{\mu-1}\right)B'T\left(\frac{1}{v^3_{\text{жидк}}}-\frac{1}{v^3_{\text{пар}}}\right).$$

Для области температур, когда $v_{\text{пар}}\gg v_{\text{жидк}}$, отбрасывая в левой части член $-r\dfrac{v_{\text{жидк}}}{v_{\text{пар}}-v_{\text{жидк}}}$, малый в сравнении с r и в правой части отбрасывая член $RT/(\mu-1)$, также относительно малый в сравнении с другими, получаем упрощенную формулу в следующем виде:

$$r\approx RT\ln\frac{v_{\text{пар}}}{v_{\text{жидк}}}+C\left(\frac{1}{v^3_{\text{жидк}}}-\frac{1}{v^3_{\text{пар}}}\right),\ \text{где}\ C=-\frac{4-\mu}{3(\mu-1)}B'T. \tag{21}$$

Формула (21) была проверена по моему предложению Маториным [1] для ряда нормальных жидкостей (гексан, октан и др.). Оказалось, что даже в указанном упрощенном виде формула (21) превосходит по точности все ранее предложенные, даже чисто эмпирические, формулы для вычисления теплоты парообразования. Суворов [2] использовал ее для расчета теплоты ассоциации воды.

Поскольку во всем интервале температур, вплоть до довольно близких к критической температуре, оказалось возможным получить весьма удовлетворительное согласие с данными опыта, пользуясь для каждого вещества всего одним параметром, то, по-видимому, позволительно считать избранный нами путь уточнения теории весьма эффективным.

7. ВИРИАЛЬНЫЕ ЧЛЕНЫ

Упомянутая проверка формулы (21) показала, что при пользовании одним параметром величину C можно аппроксимировать функцией

$$C=c\cdot T^{3/2},\qquad \text{где } c=\text{const}>0.$$

По-видимому, еще более совершенное согласие с данными опыта может быть получено, если величину C апроксимировать функцией $C=-c_0+c_1T$, где c_1 и c_0 — существенно положительные константы, характерные для вещества.

Следует заметить, что в интервале температуры, для которого была проведена проверка формулы (21), а именно, от $T\approx 300°$ К до $T\approx 600°K$, ветвь полукубической параболы ($cT^{3/2}$) имеет ход, близкий к прямолинейному, так что $T^{3/2}\approx -4450+31{,}8\,T$ (в пределах точности 2—3%).

Итак, характерный и единообразный для различных жидкостей ход зависимости теплоты парообразования от температуры обязывает нас принять, что $B'T=b_0-b_1T$, где b_0 и b_1 — положительные константы:

$$b_0=\frac{3(\mu-1)}{4-\mu}\cdot c_0;\qquad b_1=\frac{3(\mu-1)}{4-\mu}\cdot c_1.$$

Установив таким образом вид температурной функции для одного из вириальных членов, мы вправе считать эту задачу решенной и для всех остальных вириальных членов, так как вряд ли может подлежать сомнению, что в функциональном смысле влияние температуры на вириальный компонент энергии или энтропии не может зависеть от численного значения показателя степени при $1/r$.

Итак, руководствуясь изложенными соображениями, принимаем, что

$$A'T=a_0-a_1T\quad\text{и}\quad B'T=b_0-b_1T. \tag{22}$$

Следовательно,

$$A = A_0 + a_0 \ln T - a_1 T \text{ и } \quad B = B_0 + b_0 \ln T - b_1 T. \tag{23}$$

Отсюда для числителей вириальных компонентов энергии в уравнении (15) получаем

$$A - A'T = A_0 - a_0 + a_0 \ln T \text{ и } \quad B - B'T = B_0 - b_0 + b_0 \ln T. \tag{24}$$

Понятно, что эти функции пригодны только для той области температур, в которой существует равновесие жидкости и пара, и, возможно, для температур, более или менее превосходящих критическую. Естественно, что указанные функции не могут быть применяемы для экстраполяции в области крайне низких температур, близких к абсолютному нулю. В этой области $A = A_0 + f(T)$, причем если $T \to 0$, то и $f(T) \to 0$. Таким образом, для абсолютного нуля [в соответствии с уравнением (15)]

$$U_0 = -r_0 = -\frac{\frac{1}{\mu - 1} \cdot A_0}{v^{\mu-1}} + \frac{\frac{1}{3} \cdot B_0}{v^3}, \tag{25}$$

где r_0 — энергия сублимации (конечно, молекулярной, а не атомной) при 0° К переохлажденной жидкости; в первом приближении эту величину можно рассматривать как энергию атомной сублимации кристалла за вычетом энергии образования молекул и теплоты плавления, экстраполированной к абсолютному нулю.

Если допустимо считать состояние переохлажденной до абсолютного нуля жидкости как (хотя бы относительно) стабильное, то по условию минимума потенциальной энергии $(dU/dT)_{T\to 0} = 0$, и так как при $T \to 0$ не только $f(T) \to 0$, но и $f'(T) = 0$, то $A_0/v_0^\mu = B_0/v_0^4$,

где v_0 есть объем жидкости, переохлажденной до абсолютного нуля при $p = 0$.

Отсюда $B_0 = A_0 \cdot v_0^{4-\mu}$, (26)

и, следовательно, по уравнению (22)

$$r_0 = \left(\frac{1}{\mu - 1} - \frac{1}{3}\right)\frac{A_0}{v_0^{\mu-1}}, \quad \text{т. е.} \quad A_0 = \frac{3(\mu - 1)}{4 - \mu} r_0 v_0^{\mu-1}, \tag{27}$$

и по уравнению (23) $\quad B_0 = \frac{3(\mu - 1)}{4 - \mu} r_0 v_0^3.$ (28)

Поскольку энергия сублимации r_0 и объем v_0 отнесены здесь к жидкости, переохлажденной до абсолютного нуля, то, конечно, формулы (27) и (28) не удобны для вычисления констант A_0 и B_0, но тем не менее эти формулы можно признать полезными для контроля порядка величин A_0 и B_0. Их применимость, в отличие от всех остальных приводимых в данном исследовании формул, остается сомнительной в такой же мере, в какой сомнительна хотя бы ограниченная стабильность переохлажденной до абсолютного нуля жидкости.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ

Для определения констант a_0, a_1 и b_0, b_1 пользуемся формулами (11) и (12) [где следует подставить $\nu = 4$ и μ по (14′)] и составляем два уравнения, применив уравнение состояния $p + \frac{A}{v^\mu} = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^4}$ к жидкости и к пару в тройной точке.

Известно, что давление относительно весьма слабо влияет на температуру плавления. Поэтому для наших целей температуру тройной точки практически можно считать совпадающей с температурой замерзания T_S при $p = 1$ *атм*:

$$T_{\text{тр.т}} \approx T_S.$$

Точно так же и удельный объем жидкости и пара в тройной точке практически можно считать почти совпадающими с удельными объемами жидкости и насыщенного пара при температурах замерзания T_S:

$$v_{\text{жидк. тр.т}} \approx v_S \quad \text{и} \quad v_{\text{пар. тр.т}} \approx v_d; \qquad p_{\text{тр.т}} \approx p_d.$$

Вследствие малой плотности насыщенного пара в тройной точке (как и при температуре замерзания T_S)

$$p_{\text{тр.т}} \approx \frac{RT_S}{v_d} - \frac{A_S}{v_d^{\mu}}$$

(членом, содержащим v_d в знаменателе в 4-й степени, пренебрегаем как весьма малым в сравнении с двумя другими членами правой части уравнения).

Таким образом,

$$A_S \approx (RT_S - p_d v_d)\, v_d^{\mu-1}. \tag{29}$$

Применяя уравнение состояния к жидкостям вблизи температуры замерзания (температура тройной точки), мы, очевидно, смело можем пренебречь членом $p_d v_S$ в сравнении с членом RT_S:

$$\frac{A_S}{v_S^{\mu-1}} \approx RT_S + \frac{B_S}{v_S^3}.$$

Отсюда

$$B_S \approx \left[\frac{A_S}{v_S^{\mu-1}} - RT_S\right] \cdot v_S^3$$

или

$$B_S \approx \left[(RT_S - p_d v_d) \cdot \left(\frac{v_d}{v_S}\right)^{\mu-1} - RT_S\right] \cdot v_S^3. \tag{30}$$

Пользуясь уравнениями (11), (12), (27), (28), (29) и (30), нетрудно вычислить величины A_0, a_0, a_1 и B_0, b_0, b_1.

Поскольку надежность уравнений (27) и (28) остается сомнительной, их можно заменить двумя уравнениями, тождественными с (29) и (30), но отнесенными не к изотерме тройной точки, а, например, к изотерме кипения при нормальных условиях.

9. ПРИВЕДЕННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Преобразуем найденное нами уравнение состояния к форме приведенного уравнения состояния. Для этой цели введем обозначения:

$$\tau = \frac{T}{T_k}, \qquad \pi = \frac{p}{p_k}; \qquad \omega = \frac{v}{v_k}; \qquad \bar{\alpha} = \frac{A}{A_k}; \qquad \bar{\beta} = \frac{B}{B_k}.$$

Имеем

$$pv + \frac{A}{v^{\mu-1}} = RT + \frac{B}{v^3}.$$

Подставляем сюда, согласно (11) и (12),

$$A = \bar{\alpha}A_k = \frac{3}{\mu(4-\mu)} RT_k v_k^{\mu-1}, \qquad B = \bar{\beta}B_k = \frac{3}{4(4-\mu)} RT_k v_k^3,$$

получаем

$$pv_k + \frac{\bar{\alpha}}{\omega^{\mu-1}} \cdot \frac{3}{\mu(4-\mu)} RT_k = RT + \frac{\bar{\beta}}{\omega^3} \cdot \frac{3}{4(4-\mu)} \cdot RT_k.$$

Все члены этого уравнения делим на RT_k и, кроме того, первый член делим и умножаем на $p_k \cdot v_k$:

$$\frac{\pi\omega}{\frac{RT_k}{p_k v_k}} + \frac{\bar{\alpha}}{\omega^{\mu-1}} \cdot \frac{3}{\mu(4-\mu)} = \tau + \frac{\bar{\beta}}{\omega^3} \cdot \frac{3}{4(4-\mu)}.$$

Принимая во внимание, что согласно (13),

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{4\mu}{3(\mu-1)} = Y_0,$$

находим

$$\pi\omega + \frac{\bar{\alpha}}{\omega^{\mu-1}} \cdot \frac{3}{\mu(4-\mu)} \cdot \frac{4\mu}{3(\mu-1)} = \frac{4\mu}{3(\mu-1)} \cdot \tau + \frac{\bar{\beta}}{4(4-\mu)} \cdot \frac{4\mu}{3(\mu-1)}.$$

Произведя возможные сокращения и упрощения в обозначениях, окончательно получаем:

$$\pi + \frac{\alpha}{\omega^\mu} = \frac{Y_0 \cdot \tau}{\omega} + \frac{\beta}{\omega^4}, \tag{31}$$

где

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{(4-\mu)(\mu-1)} \cdot \frac{A}{A_k}, \\ \beta &= \frac{4}{3(4-\mu)} \cdot \frac{B}{B_k}, \end{aligned}\right\}$$ Функции от температуры типа $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T - \alpha_2 \ln T$.

$$\left.Y_0 = \frac{4\mu}{3(\mu-1)} = \frac{RT_k}{p_k v_k}.\right\}$$ Константа, характерная для вещества.

Мы видим, таким образом, что достаточно определить эмпирически коэффициенты α_0, α_1, α_2, β_0, β_1, β_2 для одной какой-либо жидкости, чтобы имелась возможность полностью охарактеризовать термодинамические свойства всех остальных простейших жидкостей по их константам критического состояния.

Простым дифференцированием вышеприведенных формул для S, p, U и т. д. могут быть найдены C_v, модуль упругости P, коэффициент расширения α, а следовательно, и C_p и другие величины.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ

Выведем, например, формулу для модуля упругости

$$P = -\left(\frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{v}\right)_T = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.$$

Из уравнения

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{A}{v^{\mu}} + \frac{B}{v^4}$$

находим

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{\mu A}{v^{\mu}} + \frac{4B}{v^4}.$$

Умножая первое уравнение на μ и вычитая его из второго, получаем:

$$P - \mu p = \frac{(4-\mu)\,B}{v^4} - \frac{(\mu-1)\,RT}{v}. \tag{32}$$

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ C_v

Для $C_v = T\,(\partial S/\partial T)_v$ из (17) имеем

$$C_v = C_{(T)} + \frac{\frac{1}{\mu-1}A''T}{v^{\mu-1}} - \frac{\frac{1}{3}B''T}{v^3}.$$

Но по (22)

$$A''T = -\frac{a_0}{T} \quad \text{и} \quad B''T = -b_0/T;$$

следовательно,

$$C_v = C_{(T)} - \frac{\frac{1}{\mu-1}\cdot a_0}{T\cdot v^{\mu-1}} + \frac{\frac{1}{3}\cdot b_0}{T\cdot v^3}. \tag{33}$$

Дифференцируя уравнение состояния по T при $v = \text{const}$, находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \alpha P = \frac{R}{v} - \frac{A'}{v^{\mu}} + \frac{B'}{v^4}. \tag{34}$$

Сопоставляя формулы (32) и (28) при достаточно низкой температуре когда допустимо считать $B \approx B_0$, получаем простое соотношение для вычисления предельной теплоты парообразования r_0 по модулю упругости [1]:

$$r_0 \approx \frac{1}{3\,(\mu-1)} \cdot P_0 v_0. \tag{35}$$

Следовательно, константа B_0 по порядку величины должна удовлетворять соотношению [см. (28) и (35)]

$$B_0 \approx \frac{1}{4-\mu} \cdot P_0 v_0^4. \tag{36}$$

12. ВЫРАЖЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЧЕРЕЗ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ

Выведенные выше формулы позволяют в своем сочетании получать такие уравнения для важных термодинамических функций (например, для F и Ф), которые не содержат каких-либо иных параметров, кроме параметра состояния (p, v, T) и модуля упругости P.

[1] Членами, содержащими p и RT/v, в этом случае пренебрегаем, что приводит, вероятно, к довольно значительной ошибке.

Действительно, из уравнения состояния имеем

$$-\frac{1}{\mu-1}\cdot\frac{A}{v^{\mu-1}}=\frac{1}{\mu-1}(pv-RT)-\frac{1}{\mu-1}\cdot\frac{B}{v^3}.$$

Подставляя это выражение в (16), получим

$$F=F_{(T)}-RT\ln v+\frac{1}{\mu-1}(pv-RT)-\left(\frac{1}{\mu-1}-\frac{1}{3}\right)\frac{B}{v^3}.$$

Но по уравнению (32)

$$\frac{B}{v^3}=\frac{Pv-\mu\cdot pv}{4-\mu}+\frac{\mu-1}{4-\mu}\cdot RT.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{1}{\mu-1}-\frac{1}{3}\right)\frac{B}{v^3}=\frac{4-\mu}{(\mu-1)^3}\cdot\frac{B}{v^3}=$$
$$=\frac{1}{3(\mu-1)}\cdot Pv-\frac{\mu}{3(\mu-1)}\cdot pv+\frac{\mu-1}{3(\mu-1)}\cdot RT.$$

Подставляя это выражение в только что приведенное уравнение для F, получим

$$F=F_{(T)}-RT\ln v+\frac{1}{\mu-1}(pv-RT)-\frac{1}{3}\cdot Pv+$$
$$+\frac{\mu}{3(\mu-1)}\cdot pv-\frac{\mu-1}{3(\mu-1)}RT. \qquad (37')$$

Здесь F_T есть часть свободной энергии, не зависящая от v; применяя (16) к разреженному газу и сопоставляя результат с классическим газовым уравнением для F, находим, что

$$F_{(T)}=C_v^*T-C_v^*T\ln T-S_0T+RT\ln R,$$

где C_v^* — идеально газовая теплоемкость вещества и S_0 — идеально газовая энтропийная константа вещества [в уравнении $S=f(T,\ p)$]. Приводя подобные члены в уравнении (37), мы получаем

$$F=F_{(T)}-RT\ln v-\frac{1}{3(\mu-1)}\cdot P_v+\frac{3+\mu}{3(\mu-1)}pv-\frac{2+\mu}{3(\mu-1)}RT. \qquad (37)$$

Отсюда, учитывая, что $S=-(\partial F/\partial T)_v$, имеем

$$S=S_{(T)}+R\ln v+\frac{1}{3(\mu-1)}\cdot v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v-\frac{3+\mu}{3(\mu-1)}\cdot\alpha Pv+\frac{2+\mu}{3(\mu-1)}R, \qquad (38)$$

где

$$S_{(T)}=-C_v^*+C_v^*+C_v^*\ln T+S_0-R\ln R,$$

т. е.

$$S_{(T)}=C_v^*\ln T+(S_0-R\ln R).$$

[здесь $S_0-R\ln R$ — энтропийная константа в уравнении $S=f(T,\ v)$].

Из уравнений (37) и (38) может быть извлечено много любопытных следствий. Например, прилагая уравнение (38) к критическому состоянию и учитывая, что в этом случае $P=0$, получаем

$$S_k=C_p^*\ln T_k+R\ln v_k+\frac{2+\mu}{3(\mu-1)}\cdot R+S_0-R\ln R.$$

Мы видим, что энтропия любого простейшего вещества в критическом состоянии отличается от идеально газового значения при T_k и v_k на величину $(2+\mu)R/3\ (\mu-1)$:

$$S_k=S^*_{(T_k,\ v_k)}+\frac{2+\mu}{3(\mu-1)}R. \qquad (39)$$

13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ И МОЛЕКУЛЯРНО-ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Весьма существенно, что изложенная теория позволяет вычислить для любого состояния отдельно молекулярно-кинетическую и молекулярно-потенциальную энергию.

Вернемся к уравнению вириала

$$E = -\frac{m}{2}\Pi_m - \frac{n}{2}\Pi_n + \frac{3}{2}pv.$$

Прибавляя к обеим частям равенства $\Pi_m + \Pi_n$, имеем [1]:

$$U = -\left(\frac{m}{2} - 1\right)\Pi_m - \left(\frac{n}{2} - 1\right)\Pi_n + \frac{3}{2}pv.$$

По обозначениям (7)

$$-\frac{A}{v^{\mu-1}} = -\frac{A}{v^{m/3}} = +\frac{2}{3}E_m + \frac{m}{3}\Pi_m \quad \text{и} \quad \frac{B}{v^{n/3}} = +\frac{2}{3}E_n + \frac{n}{3}\Pi_m;$$

стало быть,

$$\frac{3}{2}pv = \frac{3}{2}RT + \left(E_m + \frac{m}{2}\Pi_m\right) + \left(E_n + \frac{n}{2}\Pi_n\right).$$

Таким образом,

$$U = \frac{3}{2}RT + (E_m + \Pi_m) + (E_n + \Pi_n),$$

что, впрочем, очевидно.

Сопоставляя это уравнение с (15), замечаем, что

$$\frac{m}{3}(E_m + \Pi_m) = \frac{A'T - A}{v^{m/3}},$$

тогда как по (7), как только что упоминалось,

$$\frac{2}{3}E_m + \frac{m}{3}\Pi_m = -\frac{A}{v^{m/3}}. \tag{40}$$

Вычитая из первого уравнения второе, получим

$$\frac{m-2}{3}E_m = \frac{A'T}{v^{m/3}}, \quad \text{т. е.} \quad E_m = \frac{3}{m-2}\cdot\frac{A'T}{v^{m/3}}$$

или, что то же,

$$E_m = \frac{3}{3(\mu-1)-2}\cdot\frac{A'T}{v^{\mu-1}}. \tag{41}$$

(Для показателя степени $m = 2$, очевидно, $A' = 0$.)

Из уравнения (40)

$$\Pi_m = -\frac{2}{m}E_m - \frac{\frac{3}{m}A}{v^{m/3}}.$$

Следовательно,

$$\Pi_m = -\frac{\frac{3}{m}A + \frac{6}{m(m-2)}A'T}{v^{\mu-1}}$$

[1] U есть внутренняя энергия за вычетом энергии вращения молекул и внутримолекулярных колебаний.

или

$$\Pi_m = -\frac{\frac{1}{\mu-1}A + \frac{6}{3(\mu-1)(3\mu-5)}A'T}{v^{\mu-1}}. \qquad (42)$$

Аналогично вычисляем E_n и Π_n; в этом случае

$$\frac{n}{3}(E_n + \Pi_n) = \frac{B - B'T}{v^{n/3}} \quad \text{и} \quad \frac{2}{3}E_n + \frac{n}{3}\Pi_n = \frac{B}{v^{n/3}}. \qquad (40')$$

Вычитая из второго первое, получим

$$\frac{2-n}{3}E_n = \frac{B'T}{v^{n/3}},$$

откуда

$$E_n = -\frac{3}{n-2}\frac{B'T}{v^{n/3}} \qquad (43)$$

[как было пояснено в связи с формулой (21) $B'T < 0$].

Из уравнения (40')

$$\Pi_n = -\frac{2}{n}E_n + \frac{3}{n}\frac{B}{v^{n/3}}, \quad \text{т. е.} \quad \Pi_n = \frac{\frac{3}{n}B - \frac{6}{n(n-2)}B'T}{v^{n/3}}. \qquad (44)$$

В формулах (43) и (44) для первого репульсионного члена $n = 9$, для второго $n = 2 \cdot 9 = 18$ и т. д.

Как видно непосредственно из уравнения вириала (уравнение для $\bar{U}$ при $m = 2$), Π_m не входит в $\bar{U}$, а стало быть, и в выражение для p и F, а следовательно, и в S, т. е. аттракция $m = 2$ не отражается на термодинамических свойствах веществ (для $m = 2$ получается $A_2' = 0$). По Ван-дер-Ваальсу, $m = 3$, но в действительности $m < 3$, и для большинства веществ $m < 2$ (кроме неона, гелия и водорода).

Значению $m = 2$ соответствует критерий Юнга

$$Y_0 = \frac{4}{3} + \frac{4}{m} = 3\frac{1}{3}.$$

При

$m < 2$ $\quad A' < 0$;

$m = 2$ $\quad A' = 0$;

$m > 2$ $\quad A' > 0$.

Как было упомянуто, функция C в уравнении (21) по данным опыта может быть представлена как $c_0 \cdot T^{3/2}$ или как $-c_0 + c_1 T$. Во втором случае $B'T = b_0 - b_1 T$ (и аналогично $A'T = a_0 - a_1 T$), где b_0 и b_1 — существенно положительные константы. Но возможно, и с точки зрения некоторых соображений даже более вероятно (роль ангармоничности колебаний), что следует принять $C = c_0 \cdot T^{3/2}$. Тогда

$$B'T = -b_0 T^{3/2}$$

где $b_0 > 0$, и

$$B = B_0 - \frac{2}{3}b_0 T^{1/2}.$$

Аналогично

$$A'T = -a_0 T^{3/2},$$

где знак a_0 остается невыясненным, и

$$A = A_0 - \frac{3}{2} a_0 T^{1/2}.$$

Использование этих температурных функций дает по вышеприведенным уравнениям более простые и более конкретные следствия.

Для выяснения этого вопроса полезно исследовать $C_v = f(T)$ при заданном v [см. вывод уравнения (33)].

Примечание

Строго говоря, такая замена допустима только в том случае, если бы применяемое нами уравнение состояния давало в точках граничной кривой переход изотерм в изотермы-изобары, так как:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{dv}{dT},$$

где прямые дифференциалы относятся к изменениям вдоль граничной кривой. В действительности наше уравнение в состояниях, смежных с граничной кривой, определяет метастабильные состояния (как и Ван-дер-Ваальсово уравнение), т. е. $(\partial p/\partial v)_T$, вычисленное по нашему уравнению состояния для кипящей жидкости, существенно отлично от нуля. Поэтому приведенная в тексте замена $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \lambda$ на $T\frac{dp}{dT} = \frac{r}{v_{\text{пар}} - v_{\text{жидк}}}$ законна постольку, поскольку для изотермы метастабильных состояний у граничной кривой $(\partial p/\partial v)_T$, умноженное на $\partial v/\partial T$ граничной кривой, мало в сравнении со скрытой теплотой расширения λ (вычисленной также по нашему уравнению), то есть мы допускаем, что $\lambda \gg \alpha_{\text{гр.кр}} P$, где λ и модуль упругости P относятся к переходу в метастабильность, а $\alpha_{\text{гр.кр}}$ есть коэффициент расширения по граничной кривой.

Литература

1. *П. В. Маторин.* Ж. техн. физ., 1936, т. 6, № 8.
2. *Н. П. Суворов.* Уч. зап. МГПИ им. К. Либкнехта, 1940, т. 7, № 3.

К. А. ПУТИЛОВ

ЗАКОН СЖИМАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ БАЧИНСКОГО

(По материалам и устным сообщениям А. И. Бачинского) [1]

1. Некоторые замечания о репульсионном давлении. Уравнения состояния общего типа (в отличие от узкоспециализированных эмпирических уравнений состояния) в большинстве своем представляют запись равновесия между четырьмя видами давления: термического $p_{\text{терм}} = RT/v$, вызываемого движением молекул; репульсионного $p_{\text{реп}}$, вызываемого силами отталкивания, проявляющимися главным образом при столкновении молекул; аттракционного (или «когезионного») $p_{\text{аттр}}$, вызываемого междумолекулярным притяжением, и внешнего p:

$$p + p_{\text{аттр}} = p_{\text{терм}} + p_{\text{реп}}. \qquad (1)$$

[1] *А. И. Бачинский.* Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 251—263.

Чаще всего исследователи обращались к излучению аттракционного давления и пытались представить его в виде какой-либо простой функции объема и температуры. Что касается репульсионного давления, то многие находили достаточным учитывать его, основываясь на самой примитивной модели непроницаемых молекул, подправляя эту модель той или иной зависимостью «собственного объема молекул» $k \cdot b$ от температуры, а иногда, по необходимости, и зависимостью «объемной поправки» b от плотности вещества. По схеме

$$p + p_{\text{аттр}}(v, T) = \frac{RT}{v - b}$$

(так как $RT/(v-b) = RT/v + b/v \cdot RT/(v-b)$, где $b/v \cdot RT/(v-b) = p_{\text{реп}}$, то приближенно при $b \ll v$: $p_{\text{реп}} \approx bRT/v^2$) построены уравнения состояния Клаузиуса, Ван-дер-Ваальса, Бертло, Диетерици, Сарро, Бателли, Рамсея и Юнга, Кейеса и многих других. К этой схеме в известной мере примыкают и так называемые вириальные формы уравнения состояния.

Однако возможен и, несомненно, представляет интерес и другой путь построения уравнения состояния жидкостей и сильно сжатых газов, а именно косвенное изучение аттракционного давления по формуле (1) на основе зависимости репульсионного давления от плотности и температуры, которая может быть получена из данных опыта. Ведь может оказаться, да так оно и есть на самом деле, что межмолекулярное отталкивание, происходящее от взаимодействия электронных оболочек атомов, явится более простой функцией расстояния между частицами, чем силы притяжения, объединяющие химическое (валентное, ковалентное, побочное), дипольное и дисперсионное взаимодействия. Раньше для изучения репульсионного давления не было достаточного экспериментального материала (для этой цели могли служить, в сущности, только опыты Амага); но в настоящее время обширные и замечательные по своей точности исследования Бриджмена предоставляют полную возможность сделать надежные заключения о зависимости репульсионного давления от степени сжатия, а также, хотя и в более узких пределах, и от температуры.

Проявление репульсионного давления в твердых телах уже было в некоторой мере изучено в связи с термодинамической теорией твердых тел, развитой Ми, Грюнейзеном и Борном [1]. На основе теоремы о вириале, в этой теории репульсионное давление приближенно выражают величиной $B/v^{n/3+1}$, где n — показатель степени при $1/r$ в выражении потенциала сил отталкивания между частицами.

По многочисленным теоретическим расчетам Ландэ и др. [2] (сделанным, однако, на основе представлений, которые ныне приходится считать устаревшими), показатель степени n для различных атомов должен был бы иметь значение от 5 до 10—12.

По прямому сопоставлению упомянутого выражения репульсионного давления с величиной коэффициента сжимаемости ионных кристаллов получалось $n \approx 9-10$ и для некоторых тел несколько меньше 9 или несколько больше 10. Это сопоставление проводилось, однако, не безупречно, в частности, потому, что его приходилось экстраполировать к абсолютному нулю температуры.

В исследовании плотности ионных кристаллов, проведенном в 1929—1931 гг. Путиловым [3] на основе выражения репульсионного давления через $B/v^{n/3+1}$ для 50 веществ (и в частности веществ, для которых можно было ожидать, что $n = 5-6$ или $10-12$), обнаружено, что показатель степени n потенциала отталкивательных сил при нормальных расстояниях между частицами достаточно точно равен 9. Закономерность, вытекающая из этой работы, позже была подмечена Захариансеном и принята им за основу для расчета ионных радиусов.

Такой итог изучения репульсионного давления в твердых телах позволил высказать догадку, что, подобно разложению потенциала сил молекулярного притяжения по степеням $1/r$, потенциал сил молекулярного отталкивания при больших степенях сжатия вещества может быть с достаточной точностью представлен разложением в ряд по степеням $1/r^9$. Это означает, что если при малых степенях сжатия вещества репульсионное давление может быть выражено величиной B/v^4, то при дальнейшем сжатии должен сначала проявиться, а затем и преобладать второй член репульсионного давления L/v^7. Уместно отметить, что еще в 1921 г. Беккер [4], анализируя данные Амага по сжимаемости азота, нашел, что с наибольшей точностью экспериментальный материал (для давлений до 3000 *am*) охватывается следующим уравнением состояния:

$$p+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v}\left(1+\frac{k}{v}\,e^{k/v}\right)+\frac{L}{v^7}.$$

В этом уравнении, которое не претендовало на общность, по-видимому, впервые было учтено, что при достаточно больших степенях сжатия большую роль в репульсионном давлении играет та его часть, которая изменяется обратно пропорционально седьмой степени удельного объема.

2. Абак коэффициента расширения и коэффициента сжимаемости. А. И. Бачинский исследовал репульсионное давление и сжимаемость жидкостей, основываясь на измерениях Бриджмена [5], сделанных для 20 жидкостей при давлениях от 500 до 12 500 *кГ/см*^{2} и при температурах от 29 до 80°. Считалось, что удельные объемы жидкостей в интервале, исследованном Бриджменом, являются весьма сложной функцией давления и температуры. Но оказалось, что это не так. А. И. Бачинскому удалось представить результаты опытов Бриджмена с помощью формулы, которая не более сложна, чем формула Ван-дер-Ваальса, и вместе с тем является несравненно более точной.

Бриджмен опубликовал свои измерения в виде таблиц с двойным входом: в первом столбце указаны значения давления, изменяющиеся сначала через 500 *кГ/см*^{2}, потом через 1000 *кГ/см*^{2}, в верхней строке указаны температуры, изменяющиеся через 10°; на пересечении любой строки и любого столбца можно найти значение объема, соответствующее взятым давлению и температуре.

Представим себе, что в таблице размещены не значения самих объемов V, а значения их логарифмов $\lg V$. И, кроме того, в промежутках между каждыми двумя соседними логарифмами объема записана разность этих логарифмов. В качестве примера ниже приведена такая таблица для C_2H_5Br; логарифмы объемов в ней напечатаны более крупным шрифтом, разности — более мелким. Такую таблицу А. И. Бачинский называет «абаком коэффициента расширения и коэффициента сжимаемости».

Так как коэффициент расширения равен

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{dt}\right)_p=\left(\frac{\partial \ln V}{dt}\right)_p,$$

а коэффициент сжимаемости

$$\beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t=-\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_t,$$

то понятно, что, прослеживая разности $\Delta \lg V$, выписанные по горизонталям табл. 1 или ей подобных, мы получаем приблизительное представление о зависимости коэффициента расширения α от температуры при давлении, которое соответствует данной горизонтали (что при сопоставлении с другими горизонталями позволяет сделать заключение также и о зависимости α от давления); аналогично, прослеживая разности $\Delta \lg V$,

Таблица 1

Абак коэффициентов расширения и сжимаемости для бромистого этила *

p, кГ/см²	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
1000	$\bar{1}$,9767	$\bar{1}$,9803	$\bar{1}$,9843	$\bar{1}$,9883	$\bar{1}$,9923	$\bar{1}$,9965	0,0008
	112 (36)	114 (39)	121 (40)	130 (40)	138 (42)	149 (43)	161
1500	9655	9689	9722	9753	9785	9816	$\bar{1}$,9847
	91 (34)	94 (33)	96 (31)	99 (32)	103 (31)	108 (31)	113
2000	9564	9595	9626	9654	9682	9708	9734
	77 (32)	77 (31)	78 (28)	80 (28)	82 (26)	84 (26)	88
2500	9487	9518	9548	9574	9600	9624	9646
	54 (32)	54 (30)	55 (26)	55 (26)	58 (24)	59 (22)	61
3000	9433	9464	9493	9519	9542	9565	9586
	83 (31)	84 (29)	85 (26)	86 (24)	87 (22)	89 (21)	90
3500	9350	9380	9408	9433	9455	9476	9496
	53 (30)	57 (28)	60 (25)	62 (23)	62 (21)	63 (20)	65
4000	9297	9323	9348	9371	9393	9413	9431
	49 (26)	52 (25)	54 (23)	55 (22)	56 (20)	57 (18)	57
4500	9248	9271	9294	9316	9337	9356	9374
	48 (23)	50 (23)	52 (22)	53 (21)	54 (19)	55 (18)	56
5000	9200	9221	9242	9263	9283	9301	9318
	81 (21)	82 (21)	84 (21)	86 (20)	89 (18)	89 (16)	90
6000	9119	9139	9158	9177	9194	9212	9228
	77 (20)	78 (19)	77 (19)	79 (18)	79 (17)	81 (16)	79
7000	9042	9061	9081	9098	9115	9131	9149
	65 (19)	66 (19)	68 (18)	68 (17)	69 (16)	68 (18)	69
8000	8976	8995	9013	9030	9046	9063	9080
	63 (19)	63 (18)	63 (17)	64 (16)	64 (17)	65 (17)	66
9000	8914	8933	8950	8966	8982	8998	9014
	57 (19)	58 (17)	76 (16)	58 (16)	59 (15)	58 (16)	60
10 000	8857	8876	8891	8908	8923	8940	8953
	50 (18)	53 (17)	53 (17)	52 (17)	50 (15)	52 (13)	53
11 000	8807	8821	8838	8856	8873	8888	8900
	44 (14)	44 (17)	46 (18)	45 (17)	46 (15)	46 (12)	48
12 000	8763	8777	8792	8809	8827	8842	8852
	(14)	(15)	(17)	(18)	(15)	(10)	

* Данная таблица отличается от таблиц, использованных А. И. Бачинским, тем, что в ней значения пятизначных логарифмов округлены до четырех знаков.

выписанные по вертикалям, мы получаем представление о зависимости коэффициента сжимаемости β от давления (а при сопоставлении с другими вертикалями — и о зависимости β от температуры).

А. И. Бачинский, проанализировав составленные им по опытам Бриджмена абаки коэффициентов расширения и сжимаемости для ряда жидкостей, установил справедливость следующих (впрочем, частью уже известных) положений.

1. При постоянной температуре и постепенно возрастающем давлении, начиная от слабых давлений:

а) коэффициент сжимаемости β все время убывает, сначала быстро, потом — все медленнее;

б) коэффициент расширения α тоже убывает, сначала — весьма заметно, затем очень медленно.

2. При постоянном давлении и повышающейся температуре:

а) коэффициент сжимаемости β несколько возрастает, причем закон возрастания — приблизительно линейный; возрастание тем слабее, чем выше давление;

б) коэффициент расширения α при более низких значениях давления несколько возрастает, при более же высоких — слабо убывает; при некотором определенном значении давления α является величиной, не зависящей от температуры (например, для этилового спирта и диэтилового эфира α не зависит от температуры при давлении в 3000 $кГ/см^2$). Что касается воды, то для нее, вследствие ее аномальных свойств, нет такого давления, при котором коэффициент расширения не зависел бы от температуры.

Как в табл. 1, так и в аналогичных таблицах для других веществ можно заметить некоторые отступления от простых закономерностей, приведенных выше под пунктами 1 и 2. Однако эти отклонения обнаруживают беспорядочный характер, и их причиной, вероятно, является неизбежная неточность измерений.

От приближенных и относительных значений коэффициентов α и β, приведенных в табл. 1 или ей подобных, нетрудно перейти к истинным значениям α и β. Конечно, для этого пришлось составить таблицы, в которые входили, кроме первых разностей $\Delta \lg V$, еще вторые и третьи, а затем использовать известную формулу, позволяющую найти производную функцию по последовательным разностям этой функции при изменении аргумента на h:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{h}\left(\Delta u - \frac{1}{2}\Delta^2 u + \frac{1}{3}\Delta^3 u - \ldots\right).$$

Сравнивая абаки коэффициентов расширения и сжимаемости для различных веществ, мы получаем наглядную иллюстрацию известного факта, что при переходе ко все бóльшим и бóльшим давлениям влияние природы вещества на коэффициент сжимаемости постепенно уменьшается. Аналогичный факт можно заметить и для коэффициентов расширения.

3. Зависимость коэффициента сжимаемости от давления. Вычислив указанным выше способом, по данным Бриджмена, значения коэффициента сжимаемости для ряда жидкостей при различных значениях давления и температуры, А. И. Бачинский обнаружил, что в интервале давлений, который был детально изучен Бриджменом (т. е. от 500 до 12 500 $кГ/см^2$), между величиной, обратной коэффициенту сжимаемости, т. е. модулем всесторонней упругости $1/\beta$, и давлением существует для каждой температуры линейная зависимость

$$\frac{1}{\beta} = \frac{p + K}{C}. \qquad (2)$$

Здесь K и C при постоянной температуре являются константами. Рис. 1 иллюстрирует уравнение (2).

4. Уравнение изотермы. Переписав предыдущее уравнение в виде

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = \frac{C}{p+K}$$

и проинтегрировав его, находим

$$\text{const} - \lg V = C \lg (p + K). \qquad (3)$$

Таким образом, $\lg V$ и $\lg (p + K)$ связаны линейной зависимостью. Определив приближенное значение постоянных K для ряда жидкостей по диаграммам типа рис. 1 и построив диаграммы, где на осях были отложены значения $\lg V$ и $\lg (p + K)$, А. И. Бачинский нашел, что угловой коэффициент прямых в этих логарифмических диаграммах для всех исследованных им случаев равен 1/7, т. е. $C = 1/7$.

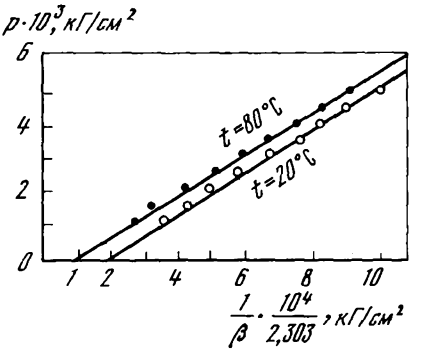


Рис. 1. Зависимость между давлением и модулем упругости ($1/\beta$) для эфира. Тангенс угла наклона прямых: 0,145 (для 20°) и 0,141 (для 80°) ($\approx 0{,}143 \approx 1/7$)

Таким образом, оказалось, что при давлениях, превышающих примерно 1000 $кГ/см^2$, изотермы (3) жидкостей могут быть с достаточной точностью представлены уравнением

$$p + K = L/V^7, \qquad (4)$$

где K и L — постоянные (или, вернее, сказать, функции температуры).

5. Вычисление постоянных K и L. Для окончательной проверки правильности уравнения (4) и для возможно более точного определения постоянных K и L А. И. Бачинский применил следующий метод.

Для каждой температуры, по данным у Бриджмена значениям V, он вычислил значения $(1/V)^7$. Результаты подобного вычисления для C_2H_5Br для температуры 40° приведены [1] в табл. 2. В первом столбце этой таблицы указаны значения давления p (в $кГ/см^2$); во втором столбце приведены значения $(1/V)^7$, причем за единицу объема V принят объем при 0° и $p = 1\ кГ/см^2$; в третьем столбце показаны приращения величины $(1/V)^7$, соответствующие изменению давления на 500 или на 1000 $кГ/см^2$.

Можно видеть, что, за исключением области относительно небольших давлений от 1 до 1500 $кГ/см^2$ зависимость $(1/V)^7$ от p действительно является линейной; небольшие отступления (в пределах изменения давления от 1500 до 12 000 $кГ/см^2$), вероятно, вызваны погрешностью опыта. В частности, следует отметить, что найденное Бриджменом значение объема бромистого этила при $p = 3000\ кГ/см^2$, наверное, определено неточно; некоторая погрешность, по-видимому, была допущена также в измерении объема при $p = 5000\ кГ/см^2$.

По вычисленным из данных Бриджмена и Амага значениям величины $(1/V)^7$ и значениям p А. И. Бачинский построил графики, которые в

[1] Изотерма 40° здесь выбрана потому, что она по ходу опытов Бриджмена являлась основной.

Таблица 2

Бромистый этил. Изотерма 40° С

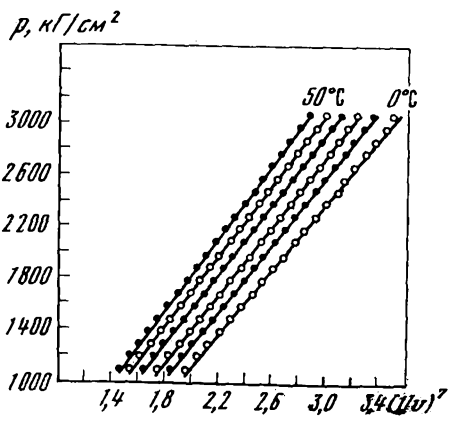
p, кГ/см²	$(1/V)^7$	$\Delta \cdot 10^3$	p, кГ/см²	$(1/V)^7$	$\Delta \cdot 10^3$
500	0,997₃	(291)	5000	(3,392)	(272)
1000	1,289	(276)	6000	3,887	(2 × 248)
1500	1,565	262	7000	4,401	2 × 257
2000	1,827	(246)	8000	4,904	2 × 251
2500	2,073	2 × 262	9000	5,434	2 × 265
	(2,259)		10 000	5,972	2 × 269
3000	2,598		11 000	6,504	2 × 266
3500		262	12 000	7,007	2 × 251
4000	2,860	260			
4500	3,120				

уменьшенном масштабе представлены на рис. 2—8. Согласно (4)

$$\frac{1}{V^7} = \frac{1}{L} p + \frac{K}{L}.$$

Таким образом, по тангенсам углов наклона прямых и отрезкам, которые эти прямые отсекают на оси ординат, оказалось возможным определить с достаточной точностью константы K и L для ряда жидкостей при температурах, охваченных измерениями Бриджмена. Следует отметить, что на диаграммах, которые были построены А. И. Бачинским, точки располагаются около прямой линии с отклонениями, соответствующими точности для определения давления по удельному объему порядка 0,7%.

Весьма знаменательно, что при относительно небольших давлениях (до 1000—2000 *кГ/см²*) наклон линии меньше, чем во всей остальной исследованной Бриджменом области давлений. Так это и должно было оказаться, потому что при сравнительно небольших сжатиях сказывается первый член репульсионного — давления B/v^4, и только при давлениях порядка 2000—3000 *кГ/см²* и выше он оказывается малым в сравнении со



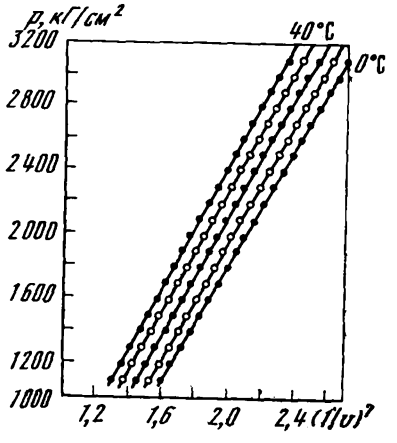


Рис. 2. Зависимость между давлением и $(1/v)^7$ для эфира, по данным Амага, при 0—50° С

Рис. 3. Зависимость между давлением и $(1/v)^7$ для этилового спирта, по данным Амага, при 0—40° С

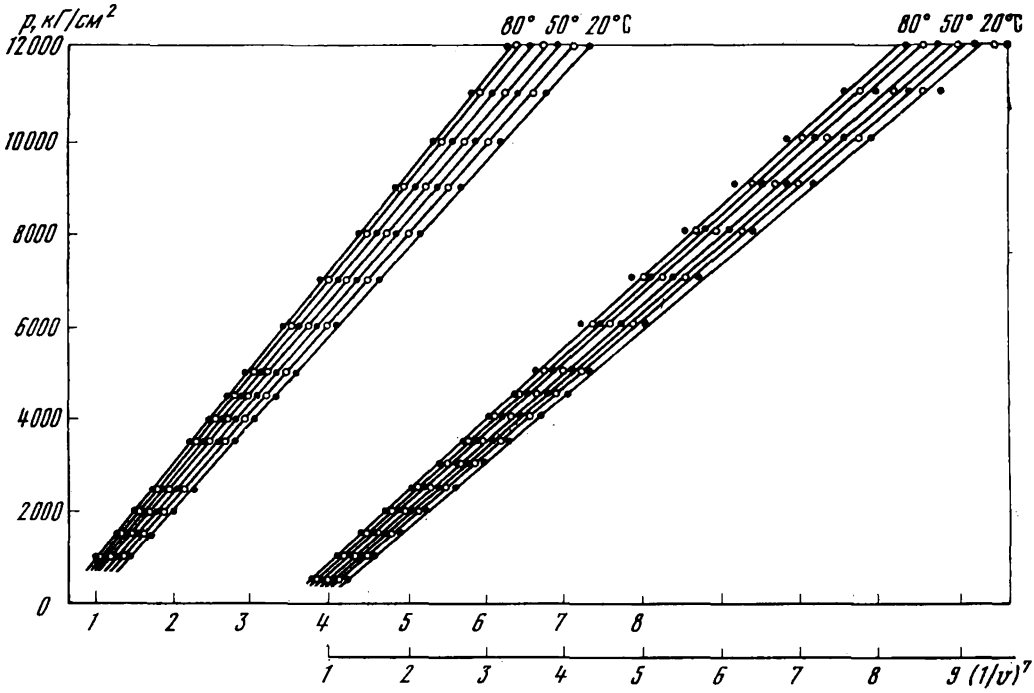


Рис. 4. Зависимость между давлением и $(1/v)^7$, по данным Бриджмена, для эфира (правое семейство прямых) и для бромистого этила (левое семейство прямых) при 20—80° С

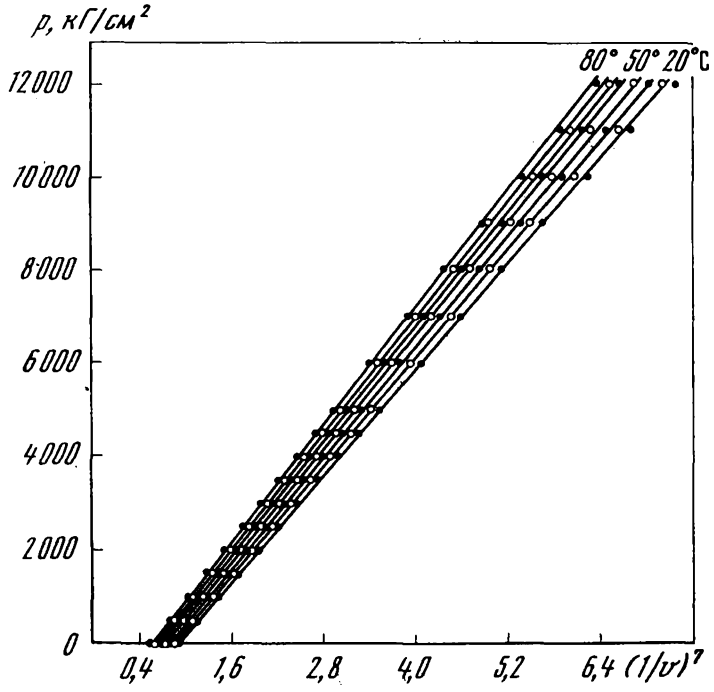


Рис. 5. Зависимость между давлением и $1/v)^7$ для этилового спирта, по данным Бриджмена, при 20—80° С

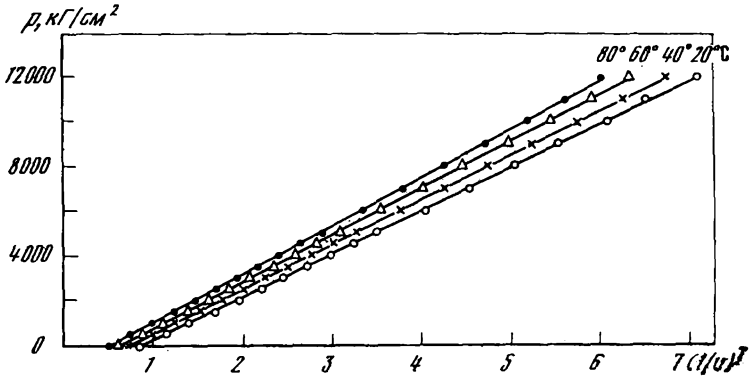


Рис. 6. Зависимость между давлением и $(1/v)^7$ для метилового спирта, по данным Бриджмена, при 20—80° С

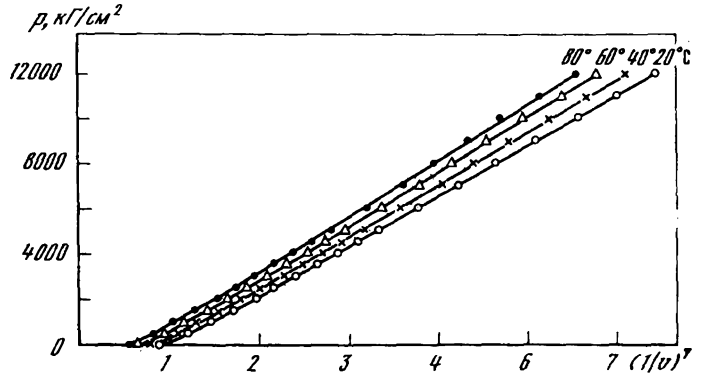


Рис. 7. Зависимость между давлением и $(1/v)^7$ для изобутилового спирта, по данным Бриджмена, при 20—80° С

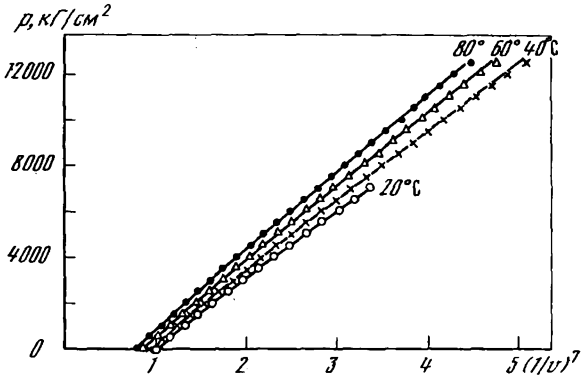


Рис. 8. Зависимость между давлением и $(1/v)^7$ для воды, по данным Бриджмена, при 20—80° С

вторым членом $1/v^7$ (п. 1). По аналогичной причине при очень высоких давлениях, вероятно порядка 30 000—50 000 $кГ/см^2$, возможно, также будет наблюдаться изменение наклона линий, так как при очень высоких сжатиях начинает сказываться третий член репульсионного давления Q/V^{10}, который соответствует третьему члену разложения энергии отталкивания электронных оболочек по степеням $1/r^9$, где r — среднее расстояние между молекулами жидкости.

Выполненные А. И. Бачинским вычисления дали значения констант K и L, приведенные ниже:

Бромистый этил

t, °C	20	30	40	50	60	70	80
K	1745	1673	1524	1425	1372	1275	1167
L	1862	1909	1933	1967	2009	2044	2068

Приближенно: $K = 1742 - 9{,}58 \cdot (t - 20)$; $L = 1867 + 3{,}443 \cdot (t - 20)$

Диэтиловый эфир

t, °C	20	30	40	50	60	70	80
K	1220	1115	1050	935	835	750	665
L	1385	1408	1434	1462	1470	1499	1519

Приближенно: $K = 1312 - 9{,}25 \cdot (t - 20)$

Этиловый спирт

t, °C	20	30	40	50	60	70	80	100	198
K	1723	1693	1580	1520	1378	1289	1208	1002	275
L	1893	1950	1981	2022	2033	2062	2100	2139	2627

Приближенно: $K = 1758 - 9{,}125 \cdot (t - 20)$; $L = 1909{,}7 + 3{,}204 \cdot (t - 20)$

Полученные значения констант K и L приближенно (для того небольшого интервала температур, который был исследован Бриджменом) могут быть представлены в виде линейных функций температуры: при повышении температуры репульсионное давление L/V^7 линейно возрастает, а величина K (выражающая при большом сжатии сумму аттракционного давления, термического давления и первого члена репульсионного давления) примерно линейно убывает. Рис. 9 иллюстрирует сказанное.

Однако исследованный температурный интервал ($\Delta t = 60°$) слишком мал, чтобы можно было с уверенностью говорить о линейном изменении величин K и L как о достаточно общей закономерности. На таком небольшом участке и многие другие функции температуры имеют приблизительно линейный ход. Поэтому выражения $K \approx \approx K_0 + kT$ и $L \approx L_0 + lT$, понятно, нельзя экстраполировать на температуры, более низкие или более высокие, чем те, для которых они получены. В этом отношении уравнение Бачинского

$$p + K = \frac{L}{V^7} \qquad (4)$$

еще остается непроанализированным с необходимой полнотой. Столь простое и — в большом интервале давлений — столь точное уравнение естест-

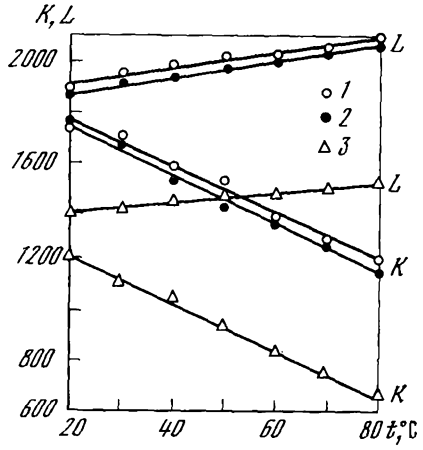


Рис. 9. Зависимость от температуры величин K и L в уравнении (4)

1 — для этилового спирта, *2* — для бромистого этила, *3* — для эфира

венно было бы представить в приведенных параметрах, что позволило бы предвычислять константы уравнения по критическим величинам. Но для этого надо было бы знать, какие значения приобретают величины K и L вблизи критической точки.

* * *

А. И. Бачинский считал необходимым для обоснования найденного им уравнения состояния сильно сжатых жидкостей выполнить поясненные выше расчеты для всех жидкостей, исследованных Бриджменом (он успел это сделать только для одной трети изученных Бриджменом жидкостей: для бромистого этила, диэтилового эфира, этилового спирта, метилового спирта, пропилового спирта и, в не вполне оконченной форме, для амилового спирта, ацетона и воды).

В связи со сказанным в конце предыдущего параграфа сделанные расчеты нужно было бы дополнить для области более высоких температур по всем прямым или косвенным экспериментальным данным, которые удалось бы собрать. Только таким путем можно уточнить температурные функции K и L так, чтобы уравнение (4) допустимо было экстраполировать на температуры, близкие к критической. А это необходимо, чтобы представить уравнение (4) в приведенных параметрах и таким образом в рациональном виде сопоставить величины K и L для разных жидкостей и в итоге выяснить их зависимость от химического строения жидкости. При подобном сопоставлении, наверное, удалось бы также установить связь этих констант с другими величинами, характеризующими жидкость, и в первую очередь с критическими параметрами и поверхностным натяжением.

Характерные отступления от закона седьмой степени в области давлений от 0 до 1000—2000 $кГ/см^2$ при должном анализе их, вероятно, позволят выяснить, действительно ли репульсионное давление в этой области выражается через B/v^4. Аналогичное исследование отступлений от закона Бачинского для области самых больших сжатий, изученных экспериментально, могло бы установить, выражается ли третий член репульсионного давления через Q/v^{10}.

Литература

1. Handbuch der Physik, 1926, Bd. 10, S. 9—52.
2. *A. Landé.* Z. Phys., 1919, v. 2, p. 83, 380; 1920, v. 4, p. 410; 1921, v. 4, p. 410; 1921, v. 6, p. 10, 1921; *M. Born, E. Brody,* там же, 1929, v. 7, p. 217.
3. *C. Putilov.* Z. Phys., 1932, v. 76, p. 814.
4. *Becker.* Z. Phys., 1921, v. 4, p. 393.
5. *Bridgman.* Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., v. 48.

В. В. АЛТУНИН, Г. А. СПИРИДОНОВ

СИСТЕМА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОБОСНОВАННЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ТЕХНИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГАЗОВ В ИНТЕРВАЛЕ ОТ НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ДО 1300° К ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 1000 *бар*

Большинство современных справочников по теплофизическим свойствам газов имеют компилятивный характер и включают таблицы для нескольких десятков веществ. При этом параметры таблиц для разных веществ, как правило, неодинаковы, различны наборы табулированных величин и степень их достоверности [1]. Вместе с тем накопленные к настоящему времени сведения о теплофизических свойствах веществ позволяют составить полные и нормализованные таблицы для большой группы технически важных газов, основанные на экспериментальных данных и охватывающие широкий интервал температур и давлений. Такие справочные руководства, как показывает практика, носят характер монографий по теплофизическим свойствам [2—7]. Специализация авторских коллективов обеспечивает, естественно, более полные и достоверные обобщения. Однако подготовка таких справочных руководств является, в силу разных причин, длительным процессом. С другой стороны, все расширяющееся применение ЭВЦМ для расчета технологических и энергетических производств усиливает значение не столько таблиц, сколько аналитического аппарата, с помощью которого они составлены.

В связи с этим для сжатых газов желательно разработать такую систему экспериментально обоснованных уравнений, которая может быть использована как для построения точных таблиц и тепловых диаграмм, так и для машинных расчетов в широкой области температур и давлений.

В этом смысле заслуживает быть отмеченным справочник [8], в котором кроме таблиц термодинамических функций в идеально-газовом состоянии сообщаются коэффициенты нормализованных интерполяционных уравнений.

В соответствии с наиболее употребительной схемой расчета для вычисления термодинамических характеристик сжатых газов, кроме уравнения состояния, требуется знать температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала в стандартном состоянии (G_T°) и давления насыщенного пара ($p_н$).

В предыдущих работах авторов [9, 10] аргументирована целесообразность применения уравнения состояния в форме полиномиального разложения фактора сжимаемости z по степеням плотности ρ и температуры $\tau = T/T_{кр}$:

$$z = 1 + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_i} \frac{b_{ij}}{\tau^j} \cdot \rho^i. \qquad (1)$$

Многочисленные расчеты показали, что для апроксимации зависимости $p_н = f(T)$ на всем промежутке от тройной точки до критической можно с успехом (в эмпирическом смысле) применять полиномы вида

$$p_н = \sum_{j=0}^{m} a_{н_j} \tau^j, \qquad (2)$$

а для апроксимации термодинамических функций в стандартном состоянии наборы полиномов типа

$$G^{\circ}_{T} = \sum_{j=0}^{m} \varphi_j \tau^{-j}. \qquad (3)$$

Таким образом, вся исходная информация задается в аналитическом виде набором уравнений (1) — (3), имеющих полиномиальный вид. Применительно к этой системе уравнений составлена программа, которая пригодна для решения подавляющего большинства прикладных задач.

Однако при расчете сложных тепловых схем энергетических установок по ряду соображений предпочтение отдается аналитическим соотношениям, устанавливающим зависимость термодинамических характеристик от давления и температуры в явном виде. Для этой цели разрабатывают специальные системы так называемых технических уравнений вида $X = X(p, T)$, основанные на тех или иных таблицах (см. например, [11]). Альтернативой такому «техническому» подходу является расчет изобарно-изотермического потенциала G по уравнениям (1) — (3) и апроксимация полученных величин в нужной области состояний полиномиальным уравнением $G = G(p, T)$.

Таким образом, предлагаемый здесь способ хранения экспериментальной информации о термодинамических свойствах сжатых газов в форме аналитических зависимостей (1) — (3) обладает необходимой общностью и позволяет удовлетворить разнообразные практические запросы.

В настоящей статье представлены результаты, полученные авторами для нескольких технически важных газов.

Эта работа выполнялась в соответствии с программой Международного союза по теоретической и прикладной химии (JUPAC) с целью получения экспериментально-обоснованных уравнений, охватывающих интервал температур от нормальной точки кипения ($T_{н.т.к}$) до 1300° K при давлениях от 1 до 1000 *бар*.

Во всех случаях уравнения (1) и (2) построены на основании статистической обработки с помощью ЭВЦМ наиболее достоверных экспериментальных данных о термических свойствах в газовой фазе и на линии равновесия жидкость — пар. Методика машинной обработки изложена в [9]. Интерполяционные уравнения для термодинамических функций в идеально газовом состоянии построены по избранным данным.

Давление насыщенного пара. В табл. 1 перечислены наиболее важные [1] из работ, посвященных исследованию температурной зависимости давления насыщенного пара при температурах от $T_{н.т.к}$ до $T_к$. В случае Ar, Kr и Xe — это экспериментальные работы. Для CO_2 и воздуха признано целесообразным апроксимировать табличные данные соответственно из [3] и [4], так как они наилучшим образом обобщают накопленный ранее экспериментальный материал и подтверждаются более поздними измерениями. Коэффициенты уравнения (2) найдены по указанным для каждого вещества данным методом наименьших квадратов и приведены в табл. 2. В табл. 2 включены также значения параметров узловых точек на линии равновесия жидкость — пар. Допуски устанавливались в результате анализа имеющихся термических, калориметрических и акустических данных.

Доверительная погрешность рассчитанных по уравнениям (2) значений $p_н$ в интервале от $T_{н.т.к}$ до $T_к$ не превосходит погрешности исходных данных, и, как правило, меньше 0,05—0,1%. Несколько большие погрешности возможны на промежутке от $T_{н.т.к}$ до $T_{тр.т}$ (тройная точка).

Заметим, что рекомендуемые здесь значения $p_н$ для Ar существенно отличаются от принятых в [4]. Табличные значения [4] основаны на уста-

[1] Полная библиография экспериментальных и расчетных работ по каждому из рассмотренных здесь веществ приведена в отчетах МЭИ за 1967—1968 гг.

Таблица 1

Базисные экспериментальные работы, использованные при построении уравнений (1) и (2)

Газ	Источник	Исследованная величина	Интервал температур, °К	Интервал давлений, *бар*
Аргон	[12]	p, v, T	273—423	18—2600
	[13]	$p_н$	90—150	1,3—47
	[14]	p, v, T	133—248	6—1028
	[14]	$p_н$	130—150	20—47
	[15]	$p_н$	85—148	0,8—44
	[16]	B_1	80—190	$p < 1$
	[17]	$p_н$	114—150,6	8,6—48,6
Криптон	[18]	$p_н$	116—209	0,8—54,5
	[19]	p, v, T	273—423	18—3032
	[16]	B_1	110—224	$p < 1$
Ксенон	[20]	$p_н$	162—289	0,85—57,5
	[21]	$p_н$	289—$T_{кр}$	57,5—58,4
	[22]	p, v, T	273—423	16—2800
Двуокись углерода	[23]	p, v, T	273—423	16—3117
	[24]	p, v, T	313—1076	9—582
	[3]	$(p_н)_{табл}$	217—304	5,5—73,8
Воздух	[25]	p, v, T	273—348	7—2200
	[26]	p, v, T	118—248	6—1010
	[4]	$(p_н)_{табл}$	80—132	1—37
	[27]	p, v, T	293—873	20—700

ревших данных и систематически преуменьшены (расхождение достигает 0,7—1,0%). Приведенные в [31] значения $p_н$ для Xe ошибочны, так как преувеличены относительно экспериментальных данных в среднем на 6,5%.

Термическое уравнение состояния. В табл. 1 перечислены наиболее важные из работ, посвященных исследованию сжимаемости газообразных Ar, Kr, Xe, CO_2 и воздуха. Из табл. 1 и 2 следует, что упомянутые экспериментальные данные охватывают не всю рассматриваемую здесь область состояний. Это замечание относится в первую очередь к инертным газам.

Сжимаемость Ar, Kr и Xe при повышенных температурах исследовалась ранее в [32—34] ($T_{оп}^{макс} = 873°$ K и $p_{оп}^{макс} = 50—80$ *атм*), аргона — в [35] ($T_{оп}^{макс} = 1223°$ K и $p_{оп}^{макс} = 900$ *атм*), криптона и ксенона — в [36] ($T_{оп}^{макс} = 573°$ K, $p_{оп}^{макс} = 400$ *атм*).

Однако, как показал дополнительный анализ, полученные в [35, 36] опытные данные оказались недостаточно точными, а данные [32—34] охватывают область низких давлений и не обеспечивают надежной экстраполяции уравнения состояния на повышенные температуры и давления. Поэтому пришлось прибегнуть к расчетной процедуре, предложенной в [28]. Здесь установлено, что в ρ — T-диаграмме изолинии $(z-1)\cdot v = \text{const}$ являются слабо искривленными и образуют сетку закономерно смещенных линий, изменяющих знак кривизны при переходе через значение $(z-1)\cdot v = 0$. Поскольку в соответствии с уравнением (1) $[(z-1)\cdot v]_{\rho=0} \equiv B_1$, то построенную по «низкотемпературным» опытным данным изолинию $(z-1)\cdot v = A$ можно продолжить в ρ — T-диаграмме до более высокой изотермы T_A, где при $\rho = 0$ $A \equiv B_1$. Таким образом, удается сравнитель-

Таблица 2

Значения констант интерполяционного уравнения (2) и параметры узловых точек на линии равновесия жидкость — пар

a_{H_j}	CO_2	Воздух *	Ar	Kr	Xe
a_{H_0}	—93,6180396	4,53808297	—66,75373	—40,25808	99,96621
a_{H_1}	517,070356	—32,2152102	359,6669	258,0686	—657,0570
a_{H_2}	—715,367624	53,9734589	—525,4171	—584,9822	1242,650
a_{H_3}	—675,319622	93,7160666	—347,7557	516,3658	1054,966
a_{H_4}	2514,34873	—266,037386	1569,635	—115,5962	—7568,819
a_{H_5}	—2223,41783	—302,930424	—1379,578	17,72264	11732,43
a_{H_6}	750,120245	1288,67681	438,7650	—24,42784	—7880,671
a_{H_7}	—	—1136,06948	—	28,10447	2034,900
a_{H_8}	—	333,859812	—	—	—
$p_{кр}$, *бар*	73,834±0,005	37,70±0,04	48,585±0,05	54,95±0,05	58,400±0,005
$T_{кр}$, °K	304,20±0,01	132,55±0,05	150,65±0,02	209,40±(?)	289,74±0,01
$\rho_{кр}$, *г/см³*	0;468±0,003	0,313±0,006	0,533±0,006	0,908±(?)	1,100±0,005
$T_{н.т.к}$	—	81,63±(?)	87,29±0,02	119,75±0,05	165,05±0,05
$p_{тр.т}$	5,179±0,005	—	0,6886±0,0004	0,7315±0,0007	0,8159±0,002
$T_{тр.т}$	216,55±0,01	—	83,80±0,01	115,78±0,10	161,3±0,1
$T_{н.т.с}$	194,65±0,03	—	—	—	—
$(T_H)_{макс}$	—	132,55±(?)	—	—	—
$(p_H)_{макс}$	—	37,74±(?)	—	—	—
R, *кдж / кг · град*	0,191816	0,28710	0,208129	0,0992165	0,0633232
M	44,011	28,96	39,948	83,80	131,3

* Интерполяционное уравнение построено для кривой конденсации (см. [4], стр. 208—211).

но далеко выйти за пределы экспериментально изученной области состояний и рассчитать с приемлемой точностью p, v, T-зависимость рассматриваемого газа в определенной зоне повышенных температур и давлений.

В качестве «низкотемпературных» использованы опытные данные Амстердамской лаборатории: для Ar — [12], Kr — [19], Xe — [22], для воздуха — [25, 26]. Необходимые значения второго вириального коэффициента B_1 найдены с помощью потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия вида

$$U(r) = \alpha\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right],$$

где

$$\alpha = \left(\frac{n}{n-6}\right)\left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{6}{n-6}}.$$

Способ отыскания характеристических параметров потенциала $n:6$ внешне сходен с рекомендуемым в [29] и заключается в следующем.

Для рассматриваемого потенциала при фиксированном n определяют

$$T_Б^* \text{ и } B_0^* = -(B_1^*)_{T_0^*=0{,}7T_Б^*}.$$

Затем, пользуясь экспериментально найденными $T_Б$ и $B_0 = -(B_1)_{T_0}$, вычисляют $b_0 = B_0/B_0^*$ и $\varepsilon/k = T_Б/T_Б^*$. В нашем случае температура Бойля ($T_Б$) определялась с помощью изолинии $(z-1)\cdot v = 0$, которая является прямой линией.

Таблица 3

Исходные данные и значения параметров потенциала $n:6$

Газ	$T_Б$, °К	$(B_1)_{T_0}$, см³/г	Потенциал	Характеристические параметры		Источник $B^*(T^*)$
				ε/k, °К	b_0, см³/г	
Аргон	407,0	0,466	18 : 6	159,1	1,1148	[29,30]
Криптон	566,2	0,269	18 : 6	221,3	0,6435	[29,30]
Ксенон	791,2	0,215	20 : 6	328,3	0,5035	[29,30]
Воздух	345,0	0,77	20 : 6	143,15	1,8033	[29,30]

Испытанию была подвергнута серия потенциалов $n:6$ при $n = 12 \div 30$. В табл. 3 приведены характеристические параметры потенциалов, которые наилучшим образом передают температурную зависимость $B_1 = f(T)$.

В [28] показано, что при наличии надежных опытных данных в ограниченном интервале температур (например, при 273—423° К), но до высоких значений приведенной плотности (порядка $\omega = 1{,}5 \div 2{,}5$) можно предсказать p, v, T-зависимость исследуемого газа при давлениях до 800—200 *атм* на изотермах $T = T_{оп} + (500 \div 700)$° К с погрешностью порядка 0,2%.

Полученные таким образом дополнительные данные были в совокупности с экспериментальными (см. табл. 1) использованы для построения термических уравнений состояния. При этом определяющими во всех случаях были экспериментальные данные и им приписывался наибольший статистический вес.

Принятые варианты уравнений состояния (табл. 4) удовлетворяют следующим требованиям: 1) закон распределения отклонений близок к нормальному; 2) среднеквадратичные отклонения не превышают 0,02—0,05%: 3) вычисленные значения B_1 согласуются с экспериментально найденными в пределах погрешности последних; 4) кривые Бойля и инверсии дроссель-эффекта имеют нормальный вид; 5) вычисленные значения плотности насыщенного пара согласуются с экспериментальными.

Область применимости полученных уравнений состояния для Ar, Kr, Xe и воздуха такова: газовая фаза в интервале $T_{н.т.к}$ — 1300° К при давлениях до 1000 *бар* (при $T < T_{кр}$ $p_{макс} = p_н$), исключая узкую зону вблизи критических точек ($T_{кр} \pm 1{,}5$° К). Для газообразной CO_2 уравнение состояния рекомендуется применять в интервале 273—1300° К при давлениях до 1000 *бар*.

Все уравнения пригодны для расчета любых термодинамических характеристик в области применимости уравнений состояния.

Удовлетворительные результаты можно получить также за пределами этой области. Так, например, контрольные расчеты по уравнению (1) для Ar и CO_2 показали, что расхождение вычисленных значений с новыми опытными данными [38] и [37] не превышает 0,3% при давлениях до 2000—3000 *атм*. Вычисленные с помощью уравнений (1) и (2) для Xe значения плотности кипящей жидкости ρ' хорошо согласуются с опытными данными [39] в интервале 285—210° К и т. д.

Термодинамические функции в идеальногазовом состоянии. Для одноатомных газов приведенный изобарно-изотермический потенциал

$$G_T^* = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{RT} = 2{,}5 \ln T + 1{,}5 \ln M - 3{,}664965, \qquad (4)$$

где M — молекулярный вес (по углеродной шкале).

Таблица 4

Значения коэффициентов уравнения состояния (1) при ρ (в г/см³)

b_{ij}	CO_2	Воздух	Ar	Kr	Xe
b_{10}	1,60510	1,23904241	0,8066146	0,4915444	0,3882285
b_{11}	—4,66950	—0,986321317	—1,360638	—1,092102	—0,7385526
b_{12}	2,75622	—9,78973699	—3,168086	—0,7170897	—1,249458
b_{13}	—2,31336	14,3393042	3,286328	0,1701022	1,139220
b_{14}	—	—11,4897969	—2,074954	—0,1136513	—0,6664780
b_{15}	—	3,34355191	0,4159726	—	0,1163998
b_{20}	—2,51675	—0,905482911	0,3282662	0,1362322	0,0484322
b_{21}	17,5017	8,67977015	0,3547326	0,3706729	0,3399476
b_{22}	—23,1525	—9,37522917	1,146622	1,065307	0,0928464
b_{23}	9,42779	3,84431535	—1,198128	1,445104	—0,4222942
b_{24}	—	—	—	—0,3683237	—
b_{30}	6,95630	14,9930673	—0,1515533	—0,1335165	0,0491861
b_{31}	—42,9197	—45,6776648	1,272612	0,3733153	—0,5840098
b_{32}	48,4056	32,3509756	—5,345742	0,0568949	0,1058318
b_{33}	—4,94342	11,8881312	8,391726	—0,0867909	1,115096
b_{40}	—1,22926	—46,6288059	1,897800	0,3264436	0,0588957
b_{41}	48,7403	153,885779	—1,694762	—0,7569125	0,6137749
b_{42}	—64,6305	—132,221478	—1,551821	0,08102338	—0,8963311
b_{43}	—	—15,3837028	—6,008907	—	—0,3732105
b_{50}	—8,38105	68,0380093	—3,354810	—0,2169021	—0,0914829
b_{51}	—12,4326	—179,548968	7,072413	0,6682404	—0,0638834
b_{52}	34,6308	171,164682	0,9570958	—0,3141063	0,3567447
b_{60}	5,31775	37,0089731	1,869306	0,04628897	0,0293707
b_{61}	—3,79874	97,6615368	—5,119449	—0,1500961	—0,0403013
b_{62}	—4,57441	—68,9633537	2,633760	0,1017273	—0,00890565

Для многоатомных молекул теоретические формулы значительно сложнее и поэтому итоговые результаты представляют обычно в виде таблиц [8, 40]. В [8], кроме таблиц, сообщаются коэффициенты интерполяционных формул вида

$$G_T^* = \varphi \ln x + \sum_{n=-1}^{n=+8} \varphi_n x^n, \qquad (5)$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$. Табличные значения [8] и [40] при $T < 1300°$ K для CO_2 и воздуха практически идентичны, но в [8] таблицы ограничены температурой 298,15° K, в то время как в [40] нижняя граница таблиц — 50° K. Поэтому приходится составлять интерполяционные уравнения для G_T^* заново. Для апроксимации G_T^* нами избраны полиномы типа (3). При этом для обеспечения надлежащей точности расчета потребовалось весь рассматриваемый интервал ($T_{н.т.к}$ — 1300° K) разбить на два подынтервала: $T_{н.т.к} \div (T_{кр} + 50)$ и $(T_{кр} - 50) \div 1300°$ K. Коэффициенты этих полиномов здесь не приводятся, так как их получение не представляет особых затруднений.

Литература

1. *Н. Б. Варгафтик.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
2. Тяжелая вода. Теплофизические свойства. Сборник под ред. акад. В. А. Кириллина. М.— Л., Госэнергоиздат, 1963.

3. *М. П. Вукалович, В. В. Алтунин.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
4. *А. А. Вассерман, Я. З. Казавчинский, В. А. Рабинович.* Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
5. *М. П. Вукалович.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Изд. 9. М., «Энергия», 1966.
6. *М. П. Вукалович, А. И. Иванов, А. Т. Яковлев, Л. Р. Фокин.* Теплофизические свойства ртути. М., «Стандарт», 1969.
7. *Н. В. Цедерберг, В. Н. Попов, Н. А. Морозова.* Теплофизические свойства гелия. М., Атомиздат, 1969.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред. акад. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
9. *М. П. Вукалович, В. В. Алтунин, Г. А. Спиридонов.* Теплофизика высоких температур, 1967, 5, 265.
10. *В. В. Алтунин, Г. А. Спиридонов.* В сб. «Доклады научно-технической конференции по итогам научно-исследовательских работ. Подсекция теплофизическая». М., Изд-во Моск. энергет. ин-та, 1967, стр. 10—22.
11. *А. А. Палагин, В. Г. Баран.* В сб. «Аналитические методы решения задач переноса тепла и вещества». Киев, «Наукова думка», 1968, стр. 54—62.
12. *A. Michels, H. Wijker, Hb., Wijker.* Physica, 1949, v. 15, p. 627.
13. *A. Michels, T. Wassenaar, T. Zwietering.* Physica, 1951, v. 17, p. 876.
14. *A. Michels, J. Levelt, W. de Graaf.* Physica, 1958, v. 24, p. 659.
15. *A. Jtterbeek et al.* Physica, 1964, v. 30, 2119.
16. *R. D. Weir et al.* Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 1320.
17. *W. D. McCain, W. T. Ziegler.* J. Chem. Engn. Data, 1967, v. 12, 199.
18. *A. Michels, T. Wassenaar, T. Zwietering.* Physica, 1952, v. 18, p. 63.
19. *N. J. Trappeniers, T. Wassenaar, G. J. Wolkers.* Physica, 1966, v. 32, p. 1503.
20. *A. Michels, T. Wassenaar.* Physica, 1950, v. 16, p. 253.
21. *M. A. Weinberger, W. G. Schneider.* Canad. J. Chem., 1952, v. 30, p. 422.
22. *A. Michels, T. Wassenaar, P. Louwerse.* Physica, 1954, v. 20, p. 99.
23. *A. Michels, C. Michels, N. Wouters.* Proc. Roy. Soc., 1935, v. A153, p. 201.
24. *М. П. Вукалович, В. В. Алтунин, Н. И. Тимошенко.* Теплоэнергетика, 1962, № 5, стр. 56; 1963, № 1, стр. 85; 1963, № 2, стр. 92.
25. *A. Michels, T. Wassenaar, W. van Seventer.* Appl. Sci. Res., 1953, v. A4, № 1, p. 52.
26. *A. Michels, T. Wassenaar, J. Levelt, W. Graaf.* Appl. Sci. Res., 1954, v. A4, № 5/6, p. 381.
27. *М. П. Вукалович, В. Н. Зубарев, А. А. Александров, А. Д. Козлов.* Теплоэнергетика, 1968, № 1, 70.
28. *В. В. Алтунин, А. В. Гвоздков.* Инж.-физ. ж., 1969, т. 16, стр. 320.
29. *J. H. Dymond et al.* Phys. Fluids, 1966, v. 9, p. 1222.
30. *M. Sze, H. Hsu.* J. Chem. Engng Data, 1966, v. 11, p. 77.
31. *Ю. П. Благой и др.* Ж. физ. химии, 1967, т. 41, 1699.
32. *E. Whalley, Y. Lupien, W. Schneider.* Canad. J. Chem., 1953, v. 31, 722.
33. *E. Whalley, W. Schneider.* Trans. ASME, 1954, v. 76, p. 1001.
34. *E. Whalley, Y. Lupien, W. Schneider.* Canad. J. Chem., 1955, v. 33, p. 633.
35. *A. Lecocq.* J. Rech. Centre nat. rech. sci., 1960, v. 50, p. 55.
36. *J. A. Beattie et al.* J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1219; v. 20, p. 1613.
37. *J. Juza, V. Kmoníček, O. Šifner.* Physica, 1965, v. 31, p. 1735.
38. *Д. С. Циклис, Е. В. Поляков.* Ж. физ. химии, 1967, т. 41, стр. 3145.
39. *A. J. Leadbetter, H. E. Thomas.* Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 10.
40. *J. Hilsenrath et al.* Tables of Thermal Properties of Gases. NBS Circ. 564. Washington, 1955.

М. П. ВУКАЛОВИЧ, В. Н. ЗУБАРЕВ, А. А. АЛЕКСАНДРОВ,
А. Д. КОЗЛОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЗДУХА

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ ВОЗДУХА

Как известно, воздух является самой распространенной газовой смесью в природе и широко применяется в различных областях науки и техники.

Не проводя здесь полного обзора экспериментальных данных по удельным объемам воздуха,— такой обзор сделан в [1, 2], — отметим, что не известны измерения удельных объемов воздуха выше 200° С. До 200° С наиболее надежными являются данные Михельса и сотр. [3]: изотермы 0° С до 2280 *бар*, 25° С до 1180 *бар*, 50° С до 780 *бар*, 75° С до 260 *бар* и Гольборна и Шультце [4] изотермы 0,100, 150 и 200° С до 100 *бар*. Именно на основе этих данных и составлены указанные выше таблицы [1, 2] термодинамических свойств воздуха до параметров, превышающих 1000° С и 1000 *бар*.

В настоящей работе измерены удельные объемы воздуха в интервале давлений от 20 до 700 *бар* при температурах от 20 до 600° С. Измерения проводились методом пьезометра постоянного объема с ртутным затвором, вынесенным в холодную зону. Количество воздуха определялось взвешиванием отделяющихся баллончиков с воздухом.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Воздух заполняет цилиндрический пьезометр *1* из стали Х18Н10Т. (По данным [5] сталь такого типа имеет высокую коррозионную стойкость в воздухе до температуры 650° С, и, кроме того, ее физические свойства хорошо известны.) Пьезометр соединяется с ртутным затвором *4* капилляром из нержавеющей стали длиной 300 *мм*. Термостатирование пьезометра осуществляется в жидкостном термостате *2*. В качестве термостатирующей среды до температуры 200° С применялась кремнеорганическая жидкость (от 200 до 600° С) — селитра.

Уровень ртути определялся визуально по рискам на плексигласовом окне *7*, расстояние между которыми измерено катетометром КМ-6. Окно впрессовывается в корпус тройного вентиля *4—6* и выдерживает давление 800 *бар*. Объем тройного вентиля 0,2 $см^2$ и вместе с капилляром полный балластный объем равен 0,4 $см^3$ или 0,1% от объема пьезометра. Количество вещества в нем не превышало 0,2% от количества вещества в пьезометре. Смотровое окно соединяется с ртутным насосом *8* и далее через вентиль *10* с разделителем «вода — масло» *11* и поршневым манометром *12*.

Давление воздуха измерялось поршневыми манометрами МП-60, МП-600, МП-2500 класса 0,05. Гидростатические столбы ртути, воды и масла определялись экспериментально.

Температура измерялась двумя образцовыми десятиомными платиновыми термометрами сопротивления *3*, градуированными во ВНИИГКСМИПе. Расхождение в показаниях двух термометров не превышало 0,01—0,03° С при всех режимах и положениях термометров. Погрешность измерения температур от 20 до 600° С оценивается величиной 0,02—0,07° С по отношению к Международной шкале температур.

Количество воздуха, находящегося в пьезометре, определялось взвешиванием баллончиков *9*. Из стали IX18Н9Т было изготовлено два типа баллончиков. В баллончик первого типа объемом 500 *см*^{3} при давлении 300 *бар* входит 100 *г* воздуха. Эти баллончики взвешиваются на весах Т1 с точностью 0,005 *г* и применяются для заполнения пьезометра. В баллончик второго типа объемом 150 *см*^{3} при давлении 200 *бар* входит до 20 *г* воздуха. Такие баллончики применяются для выпуска (или впуска) воздуха небольшими порциями на изотермах и взвешиваются с точностью 0,0005 *г* на весах АДВ 200.

Объем пьезометра определялся многократными тарировками по воде и составлял при температуре 20° С и давлении 1 *бар* 334,86 $\pm$ 0,06 *см*^{3}. Поправки на изменение объема пьезометра от давления и температуры составляют при максимальных параметрах в опытах (давлении 700 *бар* и температуре 600° С) 0,1 и 3% соответственно. Для расчета этих поправок механические свойства стали были взяты из [6], а коэффициент линейного расширения образца стали, из которой сделан пьезометр, определялся во Всесоюзном теплотехническом институте.

Большинство опытов проводилось по изотермам, но для проверки было проведено несколько изохор. Перед опытами пьезометр откачивался и затем заполнялся воздухом из баллончика *9*. В термостате устанавливалась заданная температура и измерялось давление первого равновесного состояния. Затем к вентилю *5* присоединялся пустой баллончик *9* и в него выпускалась часть воздуха из пьезометра. После взвешивания баллончика *9* с воздухом измерялось давление, т. е. фиксировалось второе равновес-

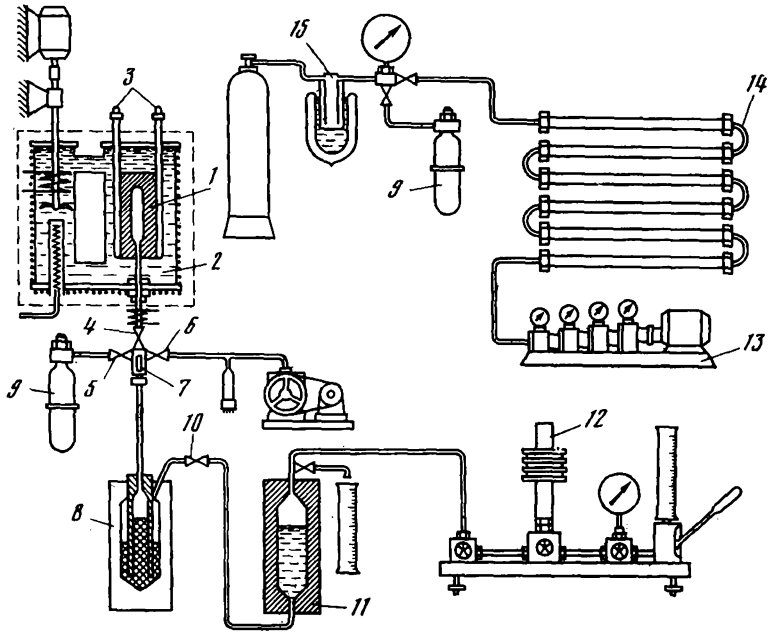


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по определению удельных объемов воздуха (объяснение в тексте)

ное состояние, и опыт проводился далее до минимального давления 5—7 *бар*. При этом в пьезометре оставалось 1,5—2,5 *г* воздуха. Расхождение между количеством воздуха, введенным в пьезометр, и суммой выпусков и остатком не превышало 0,01—0,02% и являлось надежным контролем результатов взвешивания, выпусков и заполнения. Для проверки несколько изотерм было сделано от нулевого давления до максимального. В этом случае пьезометр откачивался, устанавливалась температура опыта и при этой температуре воздух из баллончиков порциями вводился в пьезометр с помощью ртутного насоса *8* и опыт проводился в обратной последовательности. Расхождение между данными, полученными первым и вторым способом, не превышало 0,05%.

На всех изотермах экспериментальные точки до давления 100 *бар* определялись абсолютным способом, т. е. после каждого равновесного состояния весь воздух откачивался, и следующее равновесное состояние получалось после нового заполнения. В этом случае определение массы воздуха в одном равновесном состоянии абсолютно не связано с определением массы в другом равновесном состоянии.

Кроме того, на всех изотермах после заполнения, перед тем как установить температуру опыта, определялось равновесное состояние при комнатной температуре. Так как при этих температурах значения удельных объемов хорошо известны, то можно по этим точкам проверять объем пьезометра V_{20}. Отклонение значения V_{20}, измеренных по воздуху, от тарировок на воде не превышает 0,05%.

Как известно, воздух является многокомпонентной газовой смесью. До настоящего времени не существует международного или общесоюзного стандарта на состав воздуха. В различных работах [7—9] в пределах одной десятой процента меняется количество N_2 и O_2 и иногда воздух рассматривается без CO_2.

В предыдущих экспериментальных работах [3, 4, 10—12] атмосферный воздух очищался от воды и углекислоты при помощи различных поглотителей. Но ни в этих исследованиях, ни в других известных нам экспериментальных работах по воздуху состав последнего не определялся. В данной экспериментальной установке атмосферный воздух попадал в поршневой компрессор *13*, проходил через шесть фильтров *14* с КОН, активированным углем и силикагелем, ловушку *15*, помещенную в смесь жидкого азота и бензина, и очищался от паров воды, масла, частично углекислоты и механических примесей. До и после опыта проводился химический анализ воздуха на хроматографе ХЛ-1 и газоанализаторе ВТИ-2. При этом определялось содержание следующих газов: N_2, O_2, CO_2, CO, SO_2, а также окислов азота, углеводородов. Особое внимание уделялось изменению содержания в воздухе O_2, N_2, CO_2, CO и окислов азота, по которым можно судить о взаимодействии воздуха со стенками пьезометра. Количество CO_2, CO, SO_2, окислов азота, углеводородов, пыли, паров масла и ртути определялось в Государственной районной санэпидемиологической станции Калининского района г. Москвы специальными высокочувствительными методами, которые подробно описаны в [13, 14].

Проводимые на протяжении всех опытов анализы воздуха показали, что исследуемый воздух имел следующий состав (в % к объему):

N_2	O_2	CO_2	CO	SO_2, окислы азота, углеводороды	Инертные газы
78,14±0,2	20,9±0,5	Нет	0,02—0,04	Следы	0,93±0,3

Для указанного состава молекулярный вес составлял 28,96.

Кроме того, проведенный газовый анализ показал, что в наших опытах не было взаимодействия между воздухом и стенками пьезометра, так как количество всех измеряемых компонентов оставалось (в пределах

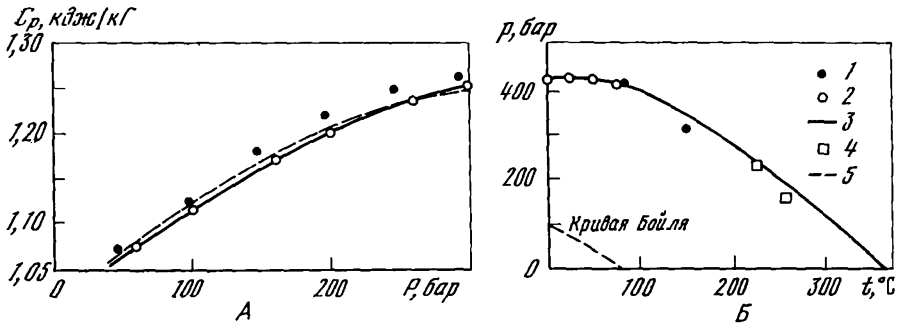


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от давления (*А*) при $t = 59°$ С и кривая инверсии воздуха (*Б*)

А: *1* — Якоб и др. (1916 г.); *2* — МЭИ (1967 г.); *3* — Вассерман и др. (1966 г.). *Б*: *1* — Розбук, *2* — Мичельс (1953 г.), *3* — МЭИ (1967 г.), *4* — Якоб

точности измерения) постоянным до и после опыта вплоть до температуры 600° С.

Результаты анализа подтверждаются опытами на изотерме 600° С. В одном из них воздух находился в пьезометре 14 *час*, в другом — 40 *мин*. Результаты этих опытов совпали.

В данной работе впервые определен состав исследуемого воздуха.

В результате исследования получено 350 экспериментальных значений удельных объемов воздуха в широкой области состояний, которые приведены в [15]. Максимальная погрешность измерения удельных объемов не превышала 0,1—0,2%.

В исследованной области, как указывалось выше, экспериментальные данные имеются только до температуры 200° С, из них наиболее надежными являются данные [3, 4]. Расхождение с ними данных настоящей работы не превышает 0,05—0,1%. Сравнение проводилось графически. При комнатных температурах это отклонение ниже 0,05%. На рис. 2 приведено сравнение экспериментальных данных настоящей работы с данными [3, 4, 10, 11].

Расхождение с данными Амага на изотерме 200° С составляет 0,4%, а на изотерме 100° С доходит до +0,7%, тогда как данные Витковского на этой изотерме ниже наших на 0,3%.

На изотерме 600° С проводилось сравнение с расчетными величинами Баера и др. [1] и Вассермана и др. [2]. Как видно из рис. 2, уже при этой температуре расхождение с данными [2] достигает почти 2%, а с данными [1] 0,6%. Однако, учитывая огромный интервал температур и давлений, в котором проводилась экстраполяция, следует считать результаты ее в [1, 2] вполне удачными с точки зрения расчетной работы.

2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТАБЛИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЗДУХА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 0—1000° С И ДАВЛЕНИЙ 0—1000 *бар*

Результаты описанного выше эксперимента, охватывающего не исследованную ранее область состояний воздуха при высоких температурах и давлениях, необходимы для создания надежных термодинамических таблиц и диаграмм. Как уже отмечалось, существующие в настоящее время таблицы термодинамических функций воздуха [1, 2] построены на основе p, v, T-измерений до 200° С, и уже при 600° С расхождение в значениях удельных объемов достигает 1—2%. Указанные же таблицы рекомендуются для их использования в широкой области температур и давлений:

до 1250° С и 4500 *бар* [1] и до 1000° С и 1000 *бар* [2]. Естественно, что такая далекая экстраполяция, основанная по существу на эмпирических уравнениях и включающая важную для энергетических расчетов область состояния, нуждается в специальной проверке, которая может быть сделана после появления данных настоящей работы.

Термическое уравнение состояния, необходимое для расчета таблиц, было построено по методу, предложенному в работе Вукаловича, Алтунина и Спиридонова в [16], и составлено с помощью одного из авторов этой работы — Г. А. Спиридонова. В качестве исходных экспериментальных данных были использованы 350 значений удельных объемов, полученных в настоящей работе, и данные двух изотерм Михельса [3]: на изотерме 0° С — 30 точек и на изотерме 25° С — 23 точки. Таким образом, количество опытных точек составляло 400, максимальная погрешность эксперимента была принята 0,2% от величины сжимаемости. Значение остаточного функционала

$$S = \Sigma \frac{\left[Z_k - \left(1 + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{S_i} \frac{b_{ij}}{\tau^j} \rho^i\right)\right]^2}{\sigma_k^2}, \qquad (1)$$

соответствующее принятому варианту уравнения состояния, равнялось 150. Величина σ_k есть среднеквадратичная погрешность определения сжимаемости в опытной точке, которая в предположении нормального закона распределения ошибок эксперимента равняется $^1/_3\ \delta$, где $\delta = 0{,}001 \cdot Z$.

Окончательное выражение для термического уравнения состояния имеет вид

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=0}^{S_i} \frac{b_{ij}}{\tau^j} \rho^i, \qquad \rho = \frac{1}{v}, \qquad \tau = \frac{T}{304{,}2}, \qquad (2)$$

$$\| S_i \| = (S_1, S_2, S_3, S_4) = (5, 5, 4, 4).$$

Матрица коэффициентов уравнения приводится ниже

$$\begin{vmatrix} b_{10} & b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{20} & b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \\ b_{30} & b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} \\ b_{40} & b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1{,}261360 & -1{,}102233 & 0{,}448216 & -1{,}620055 & 0{,}762740 \\ 0{,}461681 & 3{,}123778 & -10{,}751605 & 16{,}262414 & -7{,}167238 \\ 4{,}091575 & 10{,}963910 & -32{,}618341 & 16{,}315865 & 0 \\ -28{,}019642 & 69{,}497330 & 47{,}463328 & 10{,}439594 & 0 \end{vmatrix}$$

Данное уравнение состояния описывает эксперимент следующим образом. Из 400 экспериментальных точек 6 отклоняются от рассчитанных по уравнению состояния (2) на 0,1%, данные Мичельса меньше 0,05%, а остальные меньше 0,1%.

Для расчета термодинамических свойств воздуха, в том числе и калорических, необходимо иметь аналитические выражения для термодинамических фуикций в идеально газовом состоянии. Разработанная в [16] программа расчета термодинамических свойств по уравнению (2) на произвольной изолинии диаграммы состояний предусматривает задание температурных зависимостей идеально газовых функций в виде полиномов по обратным степеням температуры. С этой целью табличные данные [17] были представлены аналитически в необходимом для расчетов интервале температур:

$$\frac{H_0 - E_0^\circ}{RT} = \sum_{i=0}^{7} \frac{\alpha_i}{\tau^i}, \qquad (3)$$

где $\alpha_0 = 4{,}608342$ $\alpha_4 = 26{,}097040$
$\alpha_1 = -6{,}663400$ $\alpha_5 = -15{,}137107$
$\alpha_2 = 17{,}835212$ $\alpha_6 = 4{,}936094$
$\alpha_3 = -27{,}492313$ $\alpha_7 = -0{,}694478$

$$\frac{C_p^\circ}{R} = \sum_{i=0}^{7} \frac{\beta_i}{\tau_i}, \qquad (4)$$

где $\beta_0 = 4{,}678820$ $\beta_4 = -49{,}079130$
$\beta_1 = -1{,}029005$ $\beta_5 = 33{,}095646$
$\beta_2 = -11{,}911600$ $\beta_6 = -11{,}086782$
$\beta_3 = 37{,}418850$ $\beta_7 = 1{,}414035$

$$\frac{S^\circ}{R} = \sum_{i=0}^{7} \frac{\gamma_i}{\tau^i} \qquad (5)$$

где $\gamma_0 = 38{,}23998$ $\gamma_4 = 659{,}1971$
$\gamma_1 = -72{,}09628$ $\gamma_5 = -530{,}3463$
$\gamma_2 = 232{,}1935$ $\gamma_6 = 234{,}4105$
$\gamma_3 = -494{,}0225$ $\gamma_7 = -43{,}61080$

$$\tau = \frac{T}{304{,}2} \qquad (200^\circ\,\text{K} \leqslant T \leqslant 1500^\circ\,\text{K}).$$

Началом отсчета соответствующих идеально газовых функций является стандартное состояние ($T = 0^\circ$ K и $p = 1$ *атм*).

В указанном интервале температур уравнения (3), (4) и (5) описывают соответствующие идеально газовые функции с отклонением, не превышающим 0,01%.

Рассмотренное выше уравнение состояния (2) и аналитический аппарат, изложенный в [16], были использованы для расчета численных значений

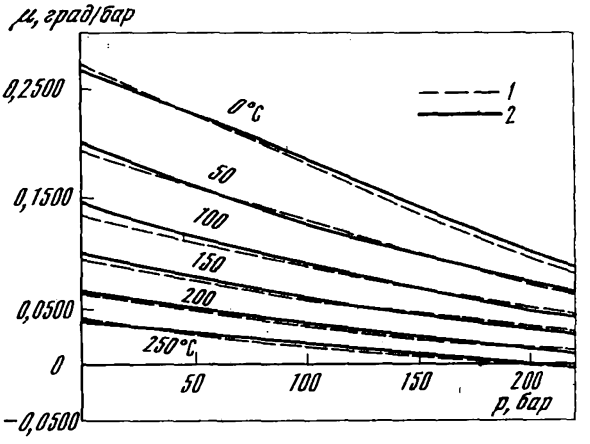


Рис. 3. Расчетные значения дифференциального дроссель-эффекта воздуха

1 — Розбук;
2 — МЭИ (1967 г.)

плотности, энтальпии, изобарной и изохорной теплоемкости, энтропии, скорости звука, термического давления и адиабатного дроссель-эффекта в интервале температур 0—1000° С и давлений 1—1000 *бар* с шагом $\Delta t =$ $= 50^\circ$ С и $\Delta p = 20$ *бар*. Результаты расчета в сокращенном виде приводятся в табл. 1—7.

Таблица 1

Плотность воздуха ρ (в *г/см*³)

p, бар	Температура, °С									
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	1000
20	0,02577	0,01861	0,01462	0,01206	0,01027	0,008941	0,007920	0,007109	0,006449	0,005440
40	0,05199	0,03708	0,02904	0,02393	0,02037	0,01775	0,01573	0,01413	0,01282	0,01082
60	0,07846	0,05536	0,04323	0,03561	0,03033	0,02643	0,02343	0,02105	0,01911	0,01614
80	0,1050	0,07339	0,05720	0,04710	0,04012	0,03498	0,03103	0,02789	0,02533	0,02141
100	0,1313	0,09114	0,07093	0,05840	0,04977	0,04341	0,03852	0,03464	0,03147	0,02662
200	0,2536	0,1744	0,1356	0,1119	0,09565	0,08367	0,07414	0,06709	0,06109	0,05185
300	0,3509	0,2467	0,1935	0,1605	0,1377	0,1209	0,1079	0,09750	0,08897	0,07579
400	0,4241	0,3083	0,2447	0,2044	0,1763	0,1554	0,1391	0,1260	0,1152	0,09853
500	0,4804	0,3604	0,2900	0,2442	0,2117	0,1873	0,1682	0,1528	0,1400	0,1202
600	0,5254	0,4050	0,3303	0,2803	0,2443	0,2170	0,1955	0,1780	0,1635	0,1408
700	0,5627	0,4435	0,3664	0,3133	0,2745	0,2448	0,2211	0,2018	0,1858	0,1604
800	0,5944	0,4772	0,3990	0,3438	0,3027	0,2709	0,2454	0,2245	0,2070	0,1793
900	0,6220	0,5072	0,4287	0,3721	0,3292	0,2956	0,2685	0,2461	0,2273	0,1974
1000	0,6465	0,5341	0,4559	0,3984	0,3542	0,3191	0,2905	0,2668	0,2468	0,2149
δρ% [4]	0,05	0,11	0,65	1,14	1,41	1,48	1,48	1,40	1,34	1,28
δρ% [5]	0,02	0,14	0,62	1,04	1,41	1,73	1,95	2,26	2,48	2,81

Таблица 2

Энтальпия воздуха i (в *кдж/кг*)

p, *бар*	Температура, °С										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
20	268,5	371,5	474,8	579,3	685,6	794,1	904,8	1017,6	1132,3	1248,7	1366,7
40	263,4	368,9	473,7	579,0	685,8	794,7	905,7	1018,7	1133,6	1250,1	1368,2
60	258,6	366,5	472,6	578,7	686,1	795,4	906,6	1019,8	1134,8	1251,5	1369,6
80	253,9	364,2	471,7	578,6	686,5	796,1	907,6	1020,9	1136,1	1252,9	1371,1
100	249,4	362,1	470,8	578,5	686,9	796,8	908,5	1022,1	1137,4	1254,3	1372,6
200	231,6	354,2	468,1	579,0	689,5	800,9	913,7	1028,0	1144,0	1261,4	1380,2
300	222,0	350,2	467,5	580,8	693,0	805,7	919,4	1034,5	1151,0	1268,9	1388,0
400	218,8	349,1	468,8	583,9	697,5	811,1	925,7	1041,3	1158,3	1276,6	1396,0
500	219,6	350,2	471,4	588,0	702,6	817,1	932,3	1048,5	1165,9	1284,5	1404,2
600	222,7	353,1	475,2	592,8	708,4	823,6	939,3	1056,0	1173,7	1292,6	1412,6
700	227,2	357,2	480,0	598,3	714,5	830,3	946,5	1063,5	1181,6	1300,8	1421,0
800	232,7	362,3	485,4	604,3	721,1	837,3	953,9	1071,2	1189,6	1309,0	1429,5
900	238,8	368,1	491,6	610,8	727,9	844,5	961,4	1079,0	1197,6	1317,3	1438,0
1000	245,4	374,5	498,2	617,7	735,0	851,8	969,0	1086,8	1205,7	1325,5	1446,4
Δi [5]	—0,9	—0,5	—2,2	—3,2	—3,6	—3,7	—3,8	—3,6	—3,4	—3,1	—2,8
Δi [4]	—1,3	—2,3	—5,5	—7,6	—8,4	—8,2	—7,3	—5,7	—3,9	—2,0	+1,6

Таблица 3

Энтропия воздуха S (в *кдж/кг*)

p, бар	Температура, °С										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
20	5,904	6,226	6,470	6,670	6,842	6,992	7,126	7,248	7,360	7,464	7,561
40	5,689	6,019	6,266	6,469	6,641	6,792	6,926	7,048	7,160	7,264	7,361
60	5,557	5,895	6,145	6,350	6,523	6,674	6,808	6,931	7,043	7,147	7,244
80	5,460	5,805	6,059	6,264	6,439	6,590	6,725	6,847	6,960	7,064	7,161
100	5,381	5,734	5,991	6,198	6,373	6,525	6,660	6,782	6,895	7,000	7,097
200	5,121	5,506	5,774	5,988	6,166	6,320	6,457	6,580	6,693	6,798	6,896
300	4,965	5,367	5,644	5,862	6,043	6,199	6,336	6,461	6,574	6,680	6,778
400	4,859	5,267	5,550	5,771	5,955	6,112	6,250	6,375	6,490	6,595	6,693
500	4,780	5,190	5,477	5,701	5,886	6,044	6,183	6,309	6,423	6,529	6,628
600	4,719	5,127	5,416	5,642	5,829	5,988	6,128	6,254	6,369	6,475	6,574
700	4,668	5,075	5,366	5,593	5,781	5,941	6,081	6,208	6,323	6,430	6,529
800	4,625	5,031	5,322	5,551	5,739	5,900	6,041	6,168	6,283	6,390	6,489
900	4,588	4,992	5,284	5,513	5,702	5,863	6,005	6,132	6,248	6,355	6,454
1000	4,554	4,958	5,250	5,480	5,669	5,831	5,973	6,100	6,216	6,323	6,422
Δs [5]	0,005	—0,004	—0,006	—0,009	—0,010	—0,010	—0,010	—0,009	—0,008	—0,008	—0,008
Δs [4]	0,006	—0,009	—0,015	—0,020	—0,022	—0,022	—0,020	—0,017	—0,015	—0,013	—0,012

Таблица 4

Теплоемкость воздуха C_v (в *кдж/кг·град*)

p, бар	Температура, °С										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
20	0,7063	0,7272	0,7405	0,7599	0,7829	0,8065	0,8289	0,8494	0,8677	0,8839	0,8983
40	0,6995	0,7304	0,7430	0,7614	0,7838	0,8071	0,8293	0,8496	0,8679	0,8840	0,8983
60	0,6963	0,7334	0,7453	0,7628	0,7847	0,8076	0,8297	0,8499	0,8680	0,8842	0,8984
80	0,6965	0,7363	0,7474	0,7642	0,7856	0,8082	0,8300	0,8501	0,8682	0,8843	0,8985
100	0,6994	0,7390	0,7494	0,7655	0,7864	0,8087	0,8304	0,8504	0,8684	0,8844	0,8986
200	0,7365	0,7498	0,7577	0,7711	0,7902	0,8113	0,8321	0,8516	0,8692	0,8850	0,8991
300	0,7764	0,7571	0,7642	0,7761	0,7937	0,8137	0,8339	0,8528	0,8701	0,8857	0,8996
400	0,8030	0,7632	0,7704	0,7811	0,7973	0,8164	0,8358	0,8542	0,8712	0,8865	0,9001
500	0,8184	0,7698	0,7772	0,7866	0,8014	0,8193	0,8379	0,8557	0,8723	0,8873	0,9008
600	0,8267	0,7778	0,7852	0,7928	0,8059	0,8225	0,8402	0,8575	0,8736	0,8883	0,9015
700	0,8304	0,7874	0,7946	0,7999	0,8111	0,8262	0,8429	0,8594	0,8750	0,8894	0,9024
800	0,8314	0,7986	0,8054	0,8081	0,8169	0,8304	0,8459	0,8616	0,8766	0,8906	0,9033
900	0,8305	0,8112	0,8177	0,8174	0,8235	0,8350	0,8492	0,8640	0,8785	0,8920	0,9044
1000	0,8283	0,8252	0,8314	0,8278	0,8309	0,8402	0,8529	0,8667	0,8804	0,8935	0,9055
δc_v% [5]	2,71	—4,68	—7,06	—5,85	—4,28	—3,04	—2,13	—1,50	—1,07	—0,90	—0,54

Таблица 5

Теплоемкость воздуха C_p (в *кдж/кг·град*)

p, бар	Температура, °С										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
20	1,025	1,031	1,037	1,053	1,074	1,096	1,118	1,138	1,156	1,172	1,186
40	1,054	1,050	1,048	1,059	1,078	1,099	1,120	1,140	1,157	1,173	1,187
60	1,086	1,068	1,088	1,066	1,083	1,102	1,123	1,142	1,159	1,174	1,188
80	1,123	1,085	1,068	1,072	1,087	1,105	1,125	1,143	1,160	1,175	1,189
100	1,161	1,101	1,078	1,078	1,091	1,108	1,127	1,145	1,161	1,176	1,190
200	1,334	1,167	1,117	1,104	1,108	1,121	1,136	1,152	1,167	1,181	1,194
300	1,411	1,209	1,147	1,124	1,123	1,131	1,144	1,158	1,172	1,185	1,197
400	1,423	1,234	1,168	1,140	1,134	1,140	1,151	1,163	1,176	1,189	1,200
500	1,411	1,247	1,183	1,152	1,144	1,147	1,157	1,168	1,180	1,192	1,203
600	1,394	1,254	1,194	1,162	1,152	1,154	1,162	1,172	1,183	1,195	1,205
700	1,375	1,257	1,201	1,169	1,158	1,159	1,166	1,176	1,186	1,197	1,207
800	1,358	1,260	1,206	1,175	1,163	1,163	1,169	1,179	1,189	1,199	1,209
900	1,343	1,262	1,210	1,178	1,166	1,166	1,172	1,181	1,191	1,201	1,211
1000	1,328	1,264	1,212	1,181	1,169	1,169	1,175	1,184	1,194	1,203	1,213
δc_p% [5]	+3,72	+0,52	—1,27	—1,03	—0,61	—0,35	+0,15	+0,35	+0,42	+0,50	+0,49
δc_p% [4]	—2,55	—2,22	—2,40	—1,35	+0,53	0,67	+1,20	+1,43	+1,57	+1,67	+1,57

Таблица 6

Скорость звука в воздухе a (в *м/сек*)

p, *бар*	Температура, °С										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
20	334,1	391,0	439,2	481,2	518,9	553,5	585,7	616,0	644,8	672,3	698,7
40	337,9	395,5	444,0	486,1	523,7	558,2	590,2	620,4	649,1	676,5	702,8
60	342,9	400,5	449,1	491,1	528,6	562,9	594,8	624,8	653,4	680,6	706,8
80	349,0	405,8	454,3	496,2	533,6	567,7	599,4	629,3	657,7	684,8	710,8
100	356,1	411,7	459,8	501,5	538,6	572,5	604,0	633,7	661,9	688,9	714,9
200	404,2	446,6	490,5	529,6	564,8	597,3	627,6	656,3	683,6	709,8	735,0
300	464,9	489,0	525,1	560,0	592,6	623,0	651,8	679,2	705,5	730,9	755,3
400	527,8	534,7	561,3	591,4	620,8	649,1	676,2	702,3	727,5	751,9	775,6
500	587,8	580,6	597,4	622,3	648,6	674,7	700,2	725,0	749,2	772,6	795,5
600	643,7	624,7	632,0	651,8	675,1	699,2	723,2	746,9	770,1	792,8	815,0
700	695,7	666,3	664,5	679,3	699,8	722,1	744,9	767,7	790,1	812,1	833,7
800	744,2	705,1	694,4	704,4	722,3	743,1	764,9	786,9	808,8	830,3	851,5
900	789,6	741,1	721,9	727,1	742,4	761,9	783,0	804,5	826,0	847,2	868,1
1000	832,4	774,6	747,0	747,3	760,1	778,4	798,9	820,2	841,5	862,7	883,4

Таблица 7

Адиабатный дроссель-эффект μ (в *град/бар*)

p, бар	Температура, °C									
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	1000
20	0,2494	0,1328	0,05906	0,01544	—0,01127	—0,02844	—0,04000	—0,04813	—0,05409	—0,06212
40	0,2363	0,1211	0,05302	0,01219	—0,01317	—0,02961	—0,04075	—0,04863	—0,05441	—0,06224
60	0,2211	0,1101	0,04728	0,009002	—0,01508	—0,03083	—0,04157	—0,04919	—0,05480	—0,06242
80	0,2044	0,09982	0,04183	0,005891	—0,01700	—0,03209	—0,04243	—0,04979	—0,05523	—0,06263
100	0,1868	0,09017	0,03663	0,002860	—0,01892	—0,03337	—0,04333	—0,05044	—0,05570	—0,06288
200	0,1019	0,05002	0,01413	—0,01098	—0,02809	—0,03980	—0,04801	—0,05393	—0,05835	—0,06443
300	0,04192	0,02055	—0,003437	—0,02242	—0,03605	—0,04562	—0,05240	—0,05734	—0,06103	—0,06613
400	0,00627	—0,00100	—0,01706	—0,03157	—0,04254	—0,05044	—0,05611	—0,06025	—0,06336	—0,06765
500	—0,01491	—0,01674	—0,02767	—0,03883	—0,04769	—0,05424	—0,05901	—0,06252	—0,06517	—0,06885
600	—0,02817	—0,02831	—0,03604	—0,04462	—0,05175	—0,05715	—0,06117	—0,06416	—0,06645	—0,06965
700	—0,03698	—0,03694	—0,04276	—0,04935	—0,05498	—0,05936	—0,06270	—0,06525	—0,06723	—0,07006
800	—0,04313	—0,04346	—0,04826	—0,05331	—0,05761	—0,06104	—0,06374	—0,06587	—0,06757	—0,07011
900	—0,04760	—0,04844	—0,05285	—0,05673	—0,05983	—0,06234	—0,06441	—0,06612	—0,06755	—0,06982
1000	—0,05097	—0,05229	—0,05674	—0,05976	—0,06178	—0,06338	—0,06479	—0,06607	—0,06724	—0,06924

Аналогичным образом были рассчитаны свойства на кривой инверсии и кривой Бойля. Получено очень хорошее согласие расчетных значений термодинамических функций с полученными ранее в [1, 2, 4, 18], которое проиллюстрировано на рис. 3, 4.

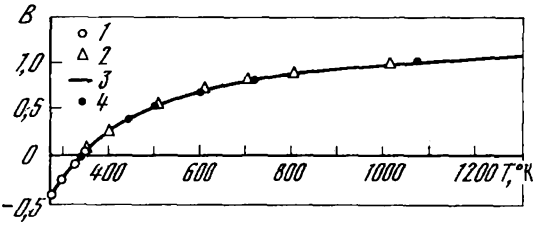


Рис. 4. Второй вириальный коэффициент (B) воздуха

1 — Мичельс (1953 г.), *2* — Вассерман и др. (1966 г.), *3*—МЭИ (1967 г.), *4* — потенциал 6 :12, ε/k = 100, 8, *b* — 61,43

Сравнение расчетных значений плотности, энтальпии, энтропии и теплоемкости, полученных в настоящей работе, с табличными значениями [1, 2] приводится в табл. 1—7.

Необходимо отметить, что расхождения между численными значениями соответствующих термодинамических величин существенно превышают погрешность их экспериментального определения и являются, очевидно, следствием слишком далекой экстраполяции опытных данных в область высоких температур. Отмеченные расхождения могут внести значительные погрешности при расчете целого ряда важных энергетических характеристик. Поэтому в заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что существующие в настоящее время таблицы термодинамических функций воздуха, как отечественные [2], так и зарубежные [1], должны быть скорректированы в соответствии с последними экспериментальными данными по крайней мере в области температур 200—600° С и в интервале давлений 100—700 *бар*.

Литература

1. *H. D. Baehr, K. Shwier.* Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft im Temperaturbereich zwischen — 210° C und +1250° C bis zu Drucken von 4500 bar. Berlin (Gottingen) Heidelberg. Springer-Verlag, 1961.
2. *А. А. Вассерман, Я. З. Казавчинский, В. А. Рабинович.* Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
3. *A. Michels, T. Wassenaar, W. Van Seventer.* Appl. Sci. Res., 1953, v. A4, 52.
4. *L. Holborn, H. Schultze.* Ann. Phys., 1915, v. 47, p. 1089.
5. *Е. А. Давыдовская, А. П. Кестель.* Энергомашиностроение, 1956, № 4.
6. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике. Под ред. Б. Е. Неймарка. М.— Л., «Энергия», 1967.
7. Физический энциклопедический словарь. Т. 1. М., 1960.
8. Большая Советская Энциклопедия. Т. 8, Изд. 2.
9. *J. Hilsenrath a. o.* Tables of thermal properties of gases. NBS Circ. 564. Washington, 1955.
10. *E. H. Amagat.* Ann. chim. et phys., 1893, v. 29, p. 68.
11. *A. W. Witkowski.* Philos. Mag., 1896, v. 41, p. 288.
12. *P. P. Koch.* Ann. Phys., 1908, v. 27, p. 311.
13. *М. С. Быховская, С. Л. Гинзбург, О. Д. Хализова.* Методы определения вредных веществ в воздухе. М., «Медицина», 1966.
14. *Е. А. Перегуд, М. С. Быховская, Е. В. Гернет.* Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М., Госхимиздат, 1962.
15. *М. П. Вукалович, В. Н. Зубарев, А. А. Александров, А. Д. Козлов.* Теплоэнергетика, 1968, № 1.
16. *М. П. Вукалович, В. В. Алтунин, Г. А. Спиридонов.* Теплофизика высоких температур, 1967, № 2, 3. «Доклады научно-технической конференции МЭИ», 1967.
17. *A. Michels a. o.* Appl. Sci. Res., 1954, v. A 4, p. 381.
18. *F. Din.* Thermodynamic functions of gases. V. 1. London, 1956.

В. П. КОБЕЛЕВ, Н. И. ТИМОШЕНКО, Е. П. ХОЛОДОВ

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

При низких давлениях прямые методы измерения сжимаемости не могут обеспечить высокой точности вычисления вириальных коэффициентов. Поэтому практический интерес представляют новые методы исследования, например, оптические.

Теоретические исследования связи между плотностью и показателем преломления вещества приводят к прямопропорциональной зависимости некоторой функции показателя преломления $f(n)$ от плотности вещества ρ:

$$f(n) = r\rho. \tag{1}$$

Коэффициент пропорциональности r, характерный для данного вещества, называют удельной рефракцией.

Выражение для коэффициента сжимаемости z в форме вириального разложения по степеням плотности, если ограничиться только вторым вириальным коэффициентом (что вполне допустимо при малых давлениях), имеет вид:

$$z = \frac{p}{\rho \cdot R \cdot T} = 1_{(T)}\rho. \tag{2}$$

Решая совместно (1) и (2), можно получить выражение для второго вириального коэффициента $B_{v(T)}$.

Для расчета значений $B_{v(T)}$ из данных по показателю преломления необходимо знать точный вид $f(n)$. Существующие в рефрактометрии эмпирические формулы и формулы типа Лоренц — Лоренца, выведенные теоретическим путем на основании какой-либо структурной модели строения вещества, не обеспечивают постоянства удельной рефракции при изменении плотности и показателя преломления. В настоящей работе предлагается зависимость, в которой вид $f(n)$ следует из физического смысла показателя преломления и волновой природы света:

$$r = \frac{1}{\rho}\left[a_1(n-1) - a_2\cdot(n-1)^3 + \ldots + (-1)^{m-1}\cdot a_m\cdot(n-1)^{2m-1} + \ldots\right]. \tag{3}$$

Поскольку ряд (3) быстро сходится, можно ограничиться двумя первыми членами ряда, коэффициенты при которых равны: $a_1 = 1$, $a_2 = {}^2/_3$.

При $n \approx 1$ формула (3) трансформируется в эмпирическую формулу Гладстона — Даля

$$r = \frac{(n-1)}{\rho}. \tag{4}$$

Удельная рефракция формулы (4) сохраняет постоянство при изменении давления газа на изотерме и может быть использована для вычисления значений второго вириального коэффициента. Совместное решение (2) и (4) дает следующую зависимость для расчета второго вириального коэффициента:

$$B_{v(T)} = RT\frac{\dfrac{p_i}{(n_i-1)} - \dfrac{p_{i+1}}{(n_{i+1}-1)}}{\left[\dfrac{p_i}{(n_i-1)}(n_{i+1}-1) - \dfrac{p_{i+1}}{(n_{i+1}-1)}(n_i-1)\right]^2}(n_{i+1}-n_i), \tag{5}$$

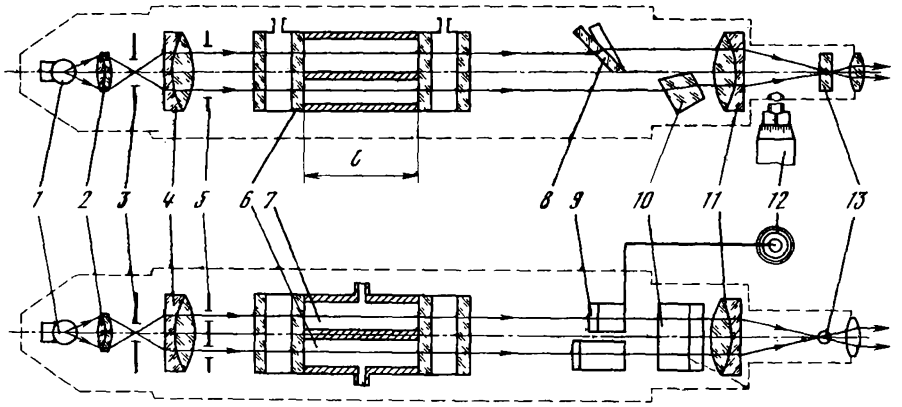


Рис. 1. Оптическая системе интерферометра ИТР-1 (объяснение в тексте)

где индексы i и $(i + 1)$ относятся к каким-либо двум экспериментальным точкам на изотерме.

Для измерения показателя преломления при температурах от -50 до $+40°$ С и при давлениях до 7,5 *бар* был применен предложенный в настоящей работе метод с использованием интерферометра Релея марки ИТР-1. Интерферометр ИТР-1 предназначен для точных измерений малых разностей показателя преломления газов и жидкостей на основе явления дифракции Фраунгофера.

Оптическая схема прибора представлена на рис. 1 и подробно описана в [1, 2].

Прямая нить лампочки накаливания *1* проектируется конденсором *2* на щель *3* коллиматора *4*. Двухщелевая диафрагма *5* выделяет из потока параллельных лучей два одинаковых пучка. Лучи верхних половин каждого из этих пучков проходят через камеры кюветы *6* и *7*, пластины компенсатора *8* и *9* и объектив *11*. Лучи нижних половин пучков свободно проходят под камерами кюветы и пластинами компенсатора, несколько приподнимаются плоскопараллельной пластиной *10* и, пройдя объектив *11*, собираются, как и верхние части пучков света, в фокальной плоскости объектива. Лучи двух световых пучков, интерферируя друг с другом, образуют верхнюю и нижнюю систему интерференционных полос, рассматриваемую через окуляр *13*. Одна из пластин компенсатора закреплена неподвижно, а другая соединяется с микрометодическим винтом *12* и может поворачиваться вокруг горизонтальной оси. С изменением наклона этой пластины изменяется разность оптического хода лучей в компенсаторе. Микрометрический винт снабжен отсчетным устройством — шкалой.

Положение верхней интерференционной системы полос зависит от разности оптического хода лучей, проходящих камеры кюветы и пластины компенсатора. Если пластины компенсатора параллельны, а в камерах кюветы находится одно и то же вещество при одинаковых давлении и температуре, то суммарная разность хода лучей равна нулю и верхняя система полос располагается точно над нижней.

При изменении давления газа в одной из камер кюветы верхняя система полос будет смещаться относительно нижней; микрометрическим винтом компенсатора ее можно вернуть в нулевое положение, измерив таким образом разность оптического хода N.

Разность показателей преломления вещества в камерах кюветы определяется формулой

$$n_2 - n_1 = \frac{N\lambda}{l}, \qquad (6)$$

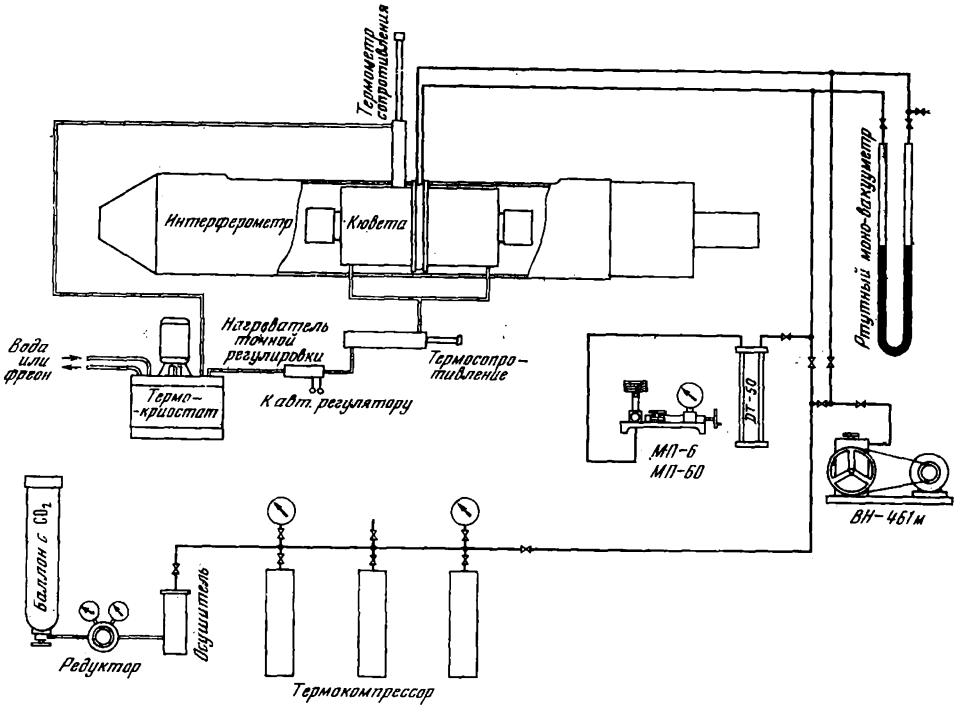


Рис. 2. Кювета интерферометра

где n_1, n_2 — показатели преломления исследуемого вещества соответственно в первой и второй камерах кюветы; N — разность оптического хода, приходящаяся на единицу длины волны, определяется из градуировочных таблиц шкалы компенсатора по начальному и конечному отсчету по шкале; λ — длина волны света, для которого измеряется показатель преломления; l — длина камер кюветы интерферометра.

Эта формула положена в основу измерения показателя преломления газообразной двуокиси углерода.

Выпускаемые промышленностью кюветы рассчитаны на атмосферное давление и комнатную температуру. В лаборатории кафедры теоретических основ теплотехники МЭИ была сконструирована и изготовлена специальная кювета (рис. 2), позволяющая производить исследования при различных давлениях и температуре вещества. Корпус кюветы изготовлен из латуни и помещается в жидкостный проточный термостат. В качестве окон кюветы применены плоскопараллельные оптические стекла толщиной 16 *мм*. Для исключения теплоподвода с торцов кюветы и предотвращения запотевания окон кювета имеет буферные пространства, образуемые эбонитовыми втулками и защитными стеклами. Герметичность соединений кюветы обеспечивается применением фторпластовых прокладок. Кювета крепится в интерферометре специально сконструированным приспособлением, позволяющим производить ее юстировку.

Схема экспериментальной установки для измерения показателя преломления двуокиси углерода интерференционным методом представлена на рис. 3.

Перед проведением измерений производилась градуировка шкалы компенсатора, определялась длина рабочей камеры кюветы и учитывались «сбросы».

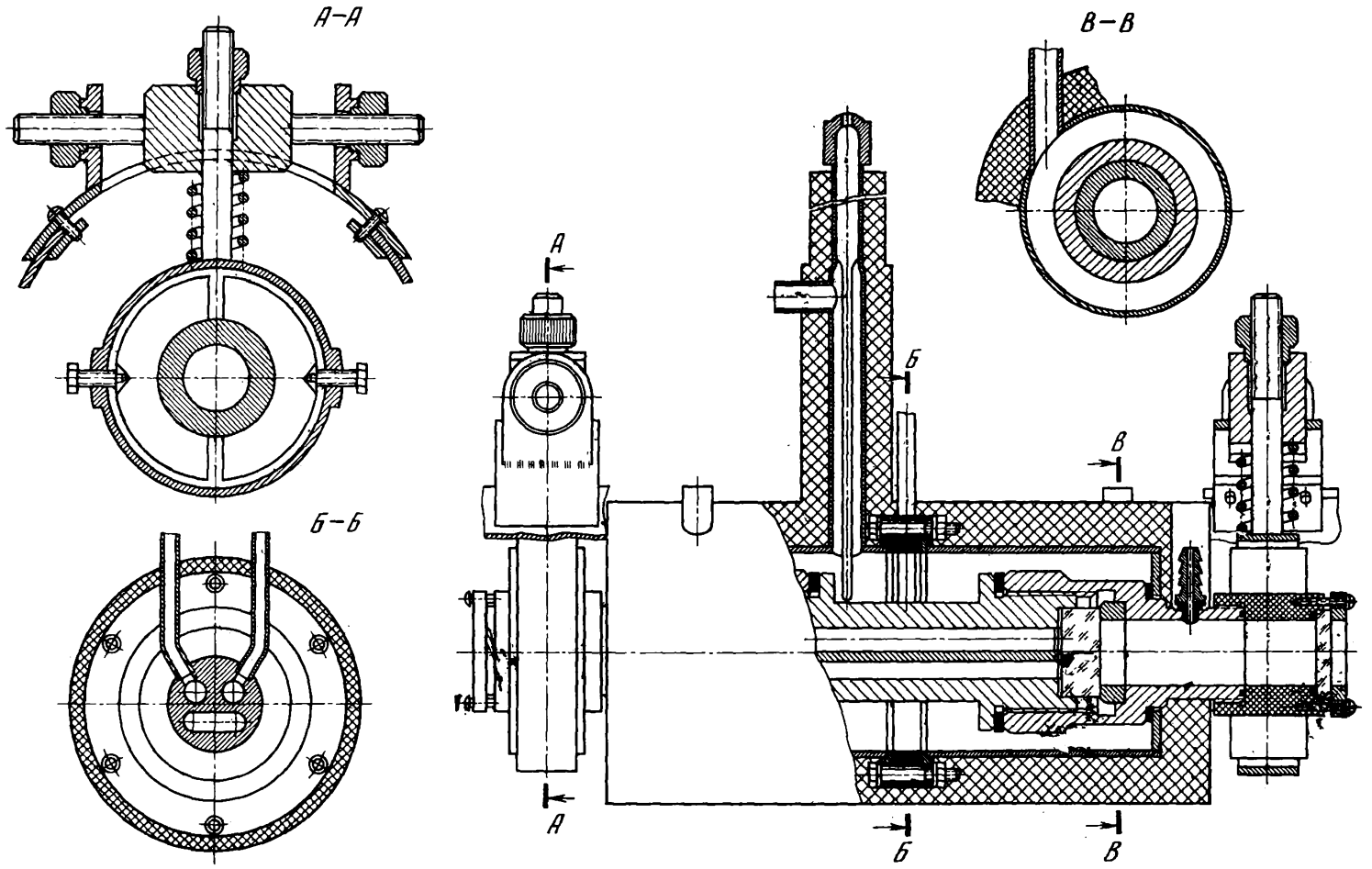


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

Градуировка шкалы компенсатора выполнялась для монохроматичного света ртутной лампы с длиной волны $\lambda = 5461$ Å и заключалась в составлении таблиц значений шкалы при смещении верхней системы полос на одну интерференционную полосу во всем диапазоне значений шкалы.

Длина рабочей камеры определялась при $+ 20°$ С относительным методом по показателю преломления воздуха с точностью 0,05% и была равна 99,62 *мм*. При других рабочих температурах вводилась поправка на тепловое расширение материала кюветы.

Теория компенсатора и «сбросы» в интерферометрических измерениях подробно описаны в [3]. В дополнение необходимо отметить, что для ахроматичного света разность оптического хода N, вносимая двуокисью углерода, в камере кюветы не равна разности хода N', вносимой пластиной компенсатора, а будет меньше на количество «сбросов». В нашем случае было определено, что при разности оптического хода в 90—100 интерференционных полос во всем измеряемом диапазоне давлений и температур происходил только один «сброс». Поэтому для $\lambda = 5461$ Å измеряемая разность хода лучей в двуокиси углерода определялась по формуле

$$N = N' - 1, \tag{7}$$

где разность оптического хода N', вносимая компенсатором, бралась по градуировочной таблице.

Для исследования использовалась пищевая осушенная двуокись углерода. После дополнительной очистки в установке количество примесей в ней составляло по объему не более 0,01 ÷ 0,02% воздуха и 0,001% влаги.

Термостатирование кюветы, измерение температуры и давления описаны в [4].

Эксперимент по определению показателя преломления производился следующим образом.

Вакуумировались рабочая и компенсационная камеры кюветы. Кювета термостатировалась при необходимой температуре. Производился отсчет по шкале компенсатора. В рабочую камеру подавалась двуокись углерода так, чтобы была использована вся шкала компенсатора, что соответствовало повышению давления в рабочей камере кюветы на 0,9 ÷ 1,5 *бар*. Производился снова отсчет по шкале компенсатора, а отсчеты переводились по градуировочной таблице в разность хода лучей N', выраженную в длинах волн. Производился учет сброса. Показатель преломления при измеренных давлении и температуре определялся соотношением

$$n_{p_1} = \frac{N_1\lambda}{l} + 1. \tag{8}$$

Затем при фиксированном давлении в рабочей камере двуокись углерода подавалась в компенсационную камеру так, чтобы можно было вернуть компенсатор в положение, близкое к нулевому. Производился отсчет по шкале компенсатора, и давление в рабочей камере кюветы повышалось снова на 0,9 ÷ 1,5 *бар*, а затем производился отсчет по компенсатору. Показатель преломления двуокиси углерода в этом случае определяется по формуле

$$n_{p_2} - n_{p_1} = \frac{N_2\lambda}{l} \tag{9}$$

и т. д. Описанным способом можно было снять 5 ÷ 8 экспериментальных значений показателя преломления на изотерме в течение 50 ÷ 70 *мин*.

Измеренные значения показателей преломления для $\lambda = 5461$ Å приведены в таблице. Точность измерения $(n - 1)$ составляет $\pm 0{,}25\%$ для всех измеренных n. Значения второго вириального коэффициента, рассчитанного по формуле (5), приведены на рис. 4, на котором для сравнения нанесены данные работ [5—7].

Погрешность определения второго вириального коэффициента рассчитывалась по формуле Стюдента с учетом пренебрежения высшими вириальными коэффициентами и составляет $\pm$ 1,5%.

Проведенный анализ показал, что значения второго вириального коэффициента, полученные рефрактометрическим методом, хорошо согласуются с данными пьезометрического метода [5] и с данными работы Мичельса и сотрудников [7]. Значения $B_{v(T)}$ в работе Турлингтона и Мак-Кетта [6] преуменьшены на $\sim$ 1%.

Предложенный рефрактометрический метод позволяет определять вириальные коэффициенты при небольших давлениях газа с достаточной точностью, практически не зависит от адсорбции газа на стенках экспериментальной установки, требует меньше времени для проведения эксперимента. Чувствительность и точность метода зависят от длины кюветы и могут быть увеличены. Метод не зависит от наличия балластных объемов.

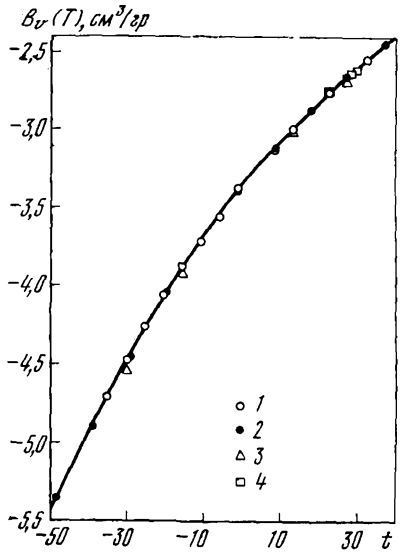


Рис. 4. Значения второго вириального коэффициента

1 — данные пьезометрического метода [5]; *2* — данные рефрактометрического метода; *3* — данные [50]; *4* — данные [4]

p, бар	$(n-1)\cdot10^8$	p, бар	$(n-1)\cdot10^8$	p, бар	$(n-1)\cdot10^8$	p, бар	$(n-1)\cdot10^8$
Изотерма +40° С		**Изотерма +20° С**		4,751	2,1380	6,319	3,2902
1,366	0,52173	1,225	0,50329	4,928	2,2212	7,220	3,8000
1,461	0,55823	1,273	0,51915	5,840	2,6505	7,264	3,8259
2,535	0,97288	2,403	0,98684	6,097	2,7728		
2,722	1,0461	2,576	1,0590	7,003	3,2052	**Изотерма —38,6° С**	
3,734	1,4419	3,359	1,3858	7,182	3,2961	2,173	1,1277
3,909	1,5100	3,771	1,5616			2,183	1,1350
4,862	1,8877	4,222	1,8355	**Изотерма —19,4° С**		3,212	1,6877
5,306	2,0639	4,867	2,0281	1,189	0,56329	3,223	1,6973
6,203	2,4237	6,163	2,5877	2,320	1,1104	4,208	2,2391
6,469	2,5301	7,209	3,0457	3,470	1,6782	4,230	2,2557
7,295	2,8645			4,597	2,2486	5,168	2,7850
7,388	2,9037	**Изотерма +10° С**		5,712	2,8237	5,204	2,8118
		1,323	0,58845	6,836	3,4169	6,103	3,3305
Изотерма +30° С		2,539	1,0819			6,157	3,3710
		3,799	1,6329	**Изотерма —29° С**		6,994	3,8661
1,378	0,54396	5,048	2,1868	1,194	0,58720	7,098	3,9381
1,380	0,54480	6,253	2,7311	1,199	0,59037		
2,689	1,0696	7,350	3,2328	2,244	1,1163	**Изотерма —48,7° С**	
2,709	1,0776			2,262	1,1259		
3,909	1,5644	**Изотерма 0° С**		3,323	1,6727	2,026	1,1013
3,996	1,5992			3,348	1,6855	2,985	1,6448
5,172	2,0831	1,215	0,53191	4,344	2,2122	3,955	2,2112
5,259	2,1191	1,275	0,56003	4,418	2,2498	4,914	2,7869
6,404	2,5947	2,385	1,0548	5,334	2,7451	5,788	3,3274
6,485	2,6302	2,516	1,1144	5,338	2,7499	6,671	3,8929
7,415	3,0210	3,569	1,5916	6,296	3,2784	7,218	4,2521
		3,754	1,6780				

Литература

1. *Б. В. Иоффе.* Рефрактометрические методы химии. М., Гостехиздат, 1960.
2. Р. *Дитчберн.* Физическая оптика. М., Физматгиз, 1965.
3. *W. Nebe.* Jenaer Jahrbuch, 1958, v. 2, p. 62.
4. *М. П. Вукалович, В. П. Кобелев, Н. И. Тимошенко.* Теплоэнергетика, 1968, № 4, стр. 6.
5. *М. П. Вукалович, В. В. Алтунин.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
6. *B. L. Turlington, J. J. McKetta.* A. I. Ch. E. J., 1961, v. 7, p. 336.
7. *A. Michels, B. Blaisse, C. Michels.* Proc. Roy. Soc., 1937, v., A. 160, p. 358.

В. Н. ПОПОВ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ

При исследовании теплоемкости большого количества образцов, близких по своим свойствам, представляет интерес дифференциальный метод работы двойного калориметра, при котором теплоемкость исследуемого образца определяется по отклонению ее от теплоемкости стандартного. Этот же метод может представлять интерес и при исследовании теплоемкости одного образца, если его теплоемкость такова, что можно найти стандартное вещество с известной теплоемкостью, величина которой в рассматриваемом интервале температур имеет значения, близкие к исследуемому веществу.

В [1] рассмотрены соотношения для определения теплоемкости дифференциальным методом, при котором необходимо проводить в двойном калориметре два опыта с исследуемым и стандартным веществами. В предлагаемом методе достаточно провести только один опыт, на основе которого определяется теплоемкость исследуемого вещества.

Пусть имеются два калориметра, помещенных в общий термостат. Предположим, что в калориметрах и на их оболочках отсутствуют градиенты температур, а температуры обеих оболочек одинаковы и равны $t_{об}$. Тогда для главного периода каждого из калориметров можно записать уравнения

$$A_1 dt_1 = [B_1 - к_1 F_1 (t_1 - t_{об})]\, d\tau, \tag{1}$$

и

$$A_2 dt_2 = [B_2 - к_2 F_2 (t_2 - t_{об})]\, d\tau, \tag{2}$$

где $A_1 = A_1^0 + c_1 m_1$, $A_2 = A_2^0 + c_2 m_2$ — тепловые значения калориметров с исследуемым и стандартным веществами; c_1, c_2 — теплоемкости веществ, находящихся в калориметрах; m_1, m_2 — масса исследуемого и стандартного веществ; A_1^0, A_2^0 — тепловые значения пустых калориметров; B_1, B_2 — мощности нагревателей калориметров; k_1, k_2 — коэффициенты теплопередачи от калориметров к оболочке; F_1, F_2 — поверхности калориметров, участвующие в теплопередаче; t_1, t_2 — температура калориметров; τ — время.

Для начального и конечного периодов, при которых нагреватели калориметров выключены, уравнения будут аналогичны уравнениям (1) и (2), только $B_1 = 0$ и $B_2 = 0$.

При осуществлении метода необходимо стремиться обеспечить следующие условия: 1) калориметры должны быть выполнены геометрически одинаковыми; 2) они должны иметь одинаковые коэффициенты теплопередачи к оболочке; 3) температура оболочки калориметров должна поддерживаться всегда равной температуре первого калориметра t_1; 4) мощности нагревателей должны быть равны.

Однако при практическом осуществлении метода указанные условия могут быть осуществлены только с какой-то степенью точности. Для учета влияния неточности соблюдения отдельных требований введем обозначения:

$$\delta A^0 = A_2^0 - A_1^0, \qquad \omega = (1 - к_1 F_1/к_2 F_2),$$

$$\delta t = t_1 - t_{об}, \qquad \delta B = B_2 - B_1. \tag{3}$$

Решая совместно уравнения (1) и (2), получим неоднородное линейное уравнение вида

$$y' + b_2 y = b_1, \tag{4}$$

где $y = t_2 - t_1$, $y' = dy/d\tau$, $b_2 = k_2 F_2/A_2$, и коэффициент b_1 для главного периода будет иметь вид

$$b_{1г} = \frac{\delta B}{A_2} - \frac{A_2 - A_1}{A_1 \cdot A_2} \cdot B_1 - \frac{к_2 F_2}{A_2} \omega \delta t_г + \frac{A_2 - A_1}{A_1 \cdot A_2} к_1 F_1 \delta t_г. \tag{5}$$

Для начального и конечного периодов так же справедливо уравнение (4), а коэффициенты $b_{1н}$ и $b_{1к}$ определяются также по уравнению (5), но при этом δB и B_1 равны нулю. В дальнейшем нижние индексы «н, г, к» будут относиться соответственно к начальному, главному и конечному периодам, при этом длительность периодов обозначим через $\tau_н$, $\tau_г$ и $\tau_к$.

При условии постоянства коэффициентов b_1 и b_2 в каждом из периодов калориметрического опыта решение уравнения (4) имеет вид

$$y = \frac{b_1}{b_2}(1 - e^{-b_2 \tau}) + y_0 e^{-b_2 \tau}, \tag{6}$$

где τ время, отсчитанное от момента, когда $y = y_0$.

Решая уравнение (6) для главного периода относительно $b_{1г}\tau_г$ и разлагая в ряд, получим

$$b_{1г}\tau_г = (y_г - y_{0г}) + \frac{y_г b_2 \tau_г}{2}\left[1 + \frac{b_2\tau_г}{6} - \frac{(b_2\tau_г)^3}{360}\right] +$$

$$+ \frac{y_{0г} \cdot b_2 \tau_г}{2}\left[1 - \frac{b_2\tau_г}{6} + \frac{(b_2\tau_г)^3}{360}\right]. \tag{7}$$

При отсутствии запаздывания конец главного периода совпадает с началом конечного, а начало главного с концом начального, т. е. справедливы соотношения

$$y_г = y_{ок}, \qquad y_{0г} = y_н. \tag{8}$$

Решив уравнение (6) для конечного и начального периодов относительно комплексов $(y_{ок} \cdot b_2)$ и $(y_н \cdot b_2)$, подставим их в уравнение (7) и, привлекая

соотношение (8), после преобразования получим:

$$b_{1г}\tau_г = (y_г - y_{ог}) + \frac{\tau_г}{2\tau_к}\left\{y_{ок}\left[1 + \frac{(b_2\tau_к)^2}{2} - \frac{(b_2\tau_к)^3}{6}\right] - y_к + \right.$$
$$\left. + b_{1к}\tau_к\left[1 - \frac{b_2\tau_к}{2} + \frac{(b_2\tau_к)^2}{6} - \frac{(b_2\tau_к)^3}{24}\right]\right\}\left[1 + \frac{b_2\tau_г}{6} - \frac{(b_2\tau_г)^3}{360}\right] +$$
$$+ \frac{\tau_г}{2\tau_н}\left\{y_{он} - y_н\left[1 + \frac{(b_2\tau_н)^2}{2} + \frac{(b_2\tau_н)^3}{6}\right] + \right.$$
$$\left. + b_{1н}\tau_н\left[1 + \frac{b_2\tau_н}{2} + \frac{(b_2\tau_н)^2}{6} + \frac{(b_2\tau_н)^3}{24}\right]\right\}\left[1 - \frac{b_2\tau_г}{6} + \frac{(b_2\tau_г)^3}{360}\right]. \quad (9)$$

Если положить, что

$$\tau_к = \tau_н = \frac{\tau_г}{2}, \quad (10)$$

то возможны дальнейшие упрощения.

Привлекая условие (10) и уравнения (5) для главного, конечного и начального периодов, после преобразований получим

$$A_1 - A_2 = \left(y_р - \frac{\delta B}{A_2}\tau_г + \frac{k_2F_2}{A_2}\omega\tau_г\delta t_р\right)\frac{A_2}{\Delta t_{1р}}, \quad (11)$$

где

$$y_р = (y_г - y_{ог}) + \left\{y_{ок}\left[1 + \frac{(b_2\tau_г)^2}{8} - \frac{(b_2\tau_г)^3}{48}\right] - y_к\right\}\left[1 + \frac{(b_2\tau_г)}{6} - \right.$$
$$\left. - \frac{(b_2\tau_г)^3}{360}\right] + \left\{y_{он} - y_н\left[1 + \frac{(b_2\tau_г)^2}{8} + \frac{(b_2\tau_г)^3}{48}\right]\right\}\left[1 - \frac{b_2\tau_г}{6} + \frac{(b_2\tau_г)^3}{360}\right], \quad (12)$$

$$\delta t_р = \delta t_г - \frac{1}{2}\delta t_к\left[1 - \frac{b_2\tau_г}{12} - \frac{(b_2\tau_г)^3}{960}\right] - \frac{1}{2}\delta t_н\left[1 + \frac{b_2\tau_г}{12} + \frac{(b_2\tau_г)^3}{960}\right]. \quad (13)$$

$\Delta t_{1р}$ — расчетное повышение температуры первого калориметра:

$$\Delta t_{1р} = \frac{B_1 - к_1F_1\delta t_р}{A_1}\tau_г.$$

Решая уравнение (11) относительно искомой теплоемкости, получим

$$c_1 = \frac{1}{m_1}\left[c_2m_2 + \delta A^0 + \frac{A_2}{\Delta t_{1р}}\left(y_р - \frac{\delta B\tau_г}{A_2} + \frac{к_2F_2}{A_2}\omega\delta t_р\tau_г\right)\right]. \quad (14)$$

При конструировании установки по этому методу необходимо обеспечить малое значение $(b_2\tau_г)$, при этом величина $\tau_г$ не может быть очень малой, так как при решении предполагалось, что градиенты в калориметре и оболочке отсутствуют и время запаздывания калориметров равно нулю. Обеспечить эти условия в какой-то мере можно только при медленном подъеме температуры калориметров, кроме того, начальный и конечный периоды в 2 раза меньше главного, а они должны быть достаточно велики, чтобы можно было точно измерить температурный ход калориметров.

Таким образом, малое значение $(b_2\tau_г)$ можно обеспечить только за счет величины $b_2 = k_2F_2/A_2$, а следовательно за счет теплопередачи от калориметров к оболочке.

Расчет $y_р$ по (12) сложен, но при определенных условиях можно воспользоваться упрощенным соотношением

$$y_р \approx y_{р1} = (y_г - y_{ог}) + (y_{ок} - y_к) + (y_{он} - y_н). \quad (15)$$

Найдем погрешность, которая возникает от этого упощения

$$y_р - y_{р1} = (y_г - y_{ог}) \frac{(b_2\tau_г)^2}{8} - (y_г - y_{ог}) \frac{(b_2\tau_г)^4}{288} +$$
$$+ [(y_{ок} - y_к) - (y_{он} - y_н)] \left[\frac{(b_2\tau_г)}{6} - \frac{(b_2\tau_г)^3}{360} \right], \qquad (16)$$

или подставляя значения $(y_{ок} - y_к)$, $(y_{он} - y_н)$ и пренебрегая высшими членами, получим

$$y_р - y_{р1} = (y_г - y_{ог}) \frac{5\,(b_2\tau_г)^2}{24} - (y_г + y_{ог}) \frac{(b_2\tau_г)^3}{48} -$$
$$- \frac{b_2\tau_г}{12} \left[-(b_2\tau_г)\,\omega + (b_2\tau_г)(1 - \omega) \frac{A_2 - A_1}{A_1} \right] (\delta t_к - \delta t_н). \qquad (17)$$

Предположим, что обеспечено условие $(b_2\tau_г) = 0{,}12$ и, принимая весьма приближенно, что $|\,\omega\,| = 0{,}1$ получаем:

$$|\,\delta t_к - \delta t_н\,| = 0{,}1\,|\,y_г - y_{ог}\,|, \qquad |\,y_г + y_{ог}\,| = 2\,|\,y_г - y_{ог}\,|, \quad \left|\frac{A_2 - A_1}{A_1}\right| = 0{,}2.$$

Согласно (17) для худшего случая, получим

$$y_р - y_{р_1} = (y_г - y_{ог}) \cdot 10^{-2}\,(0{,}3 + 0{,}007 + 0{,}003) = 0{,}0031\,(y_г - y_{ог}).$$

Отсюда видно, что основная погрешность возникает от первого члена в уравнении (17).

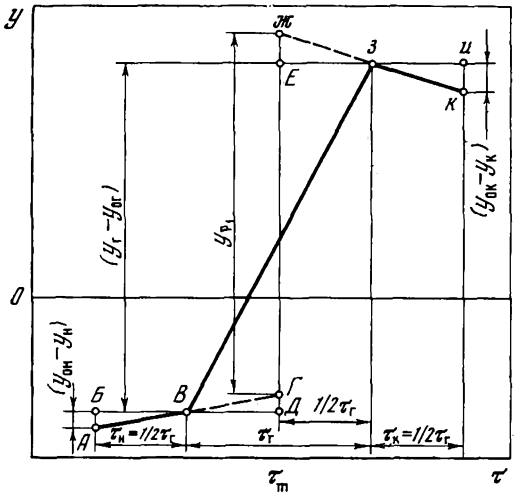
Возникающая при этом погрешность ($\approx 0{,}3\%$) относится к величине $y_р$, но погрешность, вносимая в определение величины $(c_1 m_1)$ от этого упрощения для случая, когда $(c_1 m_1)$ близко к $(c_2 m_2)$, как будет показано ниже, значительно меньше.

Для определения $y_{р1}$ по уравнению (15) достаточно измерить четыре значения $y_{ог}$, $y_г$, $y_{он}$, $y_г$. Но практически такое определение $y_{р1}$ мало пригодно, так как не выявляется вся зависимость $y = f(\tau)$. При этом точно определить $y_{ог}$ и $y_а$ затруднительно, так как наблюдается некоторое сглаживание углов на кривой $y = f(\tau)$. На рисунке изображена характерная зависимость $y = f(\tau)$ для всех периодов в виде кривой АВЗК. $y_{р1}$ находится при этом согласно уравнению (15) как отрезок ЖГ на линии $\tau_m =$ $=$ const, соответствующей середине главного периода; в самом деле

$$y_{р_1} = \text{ЕД} + \text{ИК} - \text{АБ} = \text{ЕД} + \text{ЖЕ} - \text{ГД} = \text{ЖГ}. \qquad (18)$$

Или поскольку при условии $(b_2 \cdot \tau_г) \leqslant 0{,}12$ зависимость $y = f(\tau)$ в начальном и конечном периодах очень близка к линейной, величина $y_{р1}$ может быть найдена как отрезок, отсекаемый на прямой $\tau_m =$ const при экстраполяции прямых начального и конечного периодов до момента, равного половине главного периода.

Выбор начального значения $y_{он}$ существенно не сказывается на результате до тех пор, пока в каждом из периодов коэффициенты b_1 и b_2 уравнения (4) остаются постоянными. Однако желательно для уменьшения поправок на теплообмен $y_{он}$ выбирать таким образом, чтобы y менял знак в главном периоде. Как видно из уравнения (13) для обеспечения условия $\delta t_{он} = 0$ достаточно, чтобы $\delta t_н = \delta t_г = \delta t_к$; это условие легче обеспечить, чем равенство δt нулю во всех периодах, хотя, конечно, желательно стремиться к $\delta t = 0$. Величина $\Delta t_{1р}$ находится из экспериментальной зависимости $t_1 = f(\tau)$, причем так как условие $\delta t = 0$ означает адиабатичность первого калориметра, то зависимость $t_1 = f(\tau)$ для начального и конечного периодов получается в виде горизонтальных прямых.



Зависимость $y = f(\tau)$

Таким образом, если обеспечить малую теплопередачу от калориметров к оболочке, т. е. условие $b_2\,\tau_г \leqslant 0{,}12$, и обеспечить такое условие, чтобы δB, ω, $\delta t_р$ были пренебрежимо малы, согласно их вкладу в уравнение (14), и чтобы значение δA^0 было пренебрежимо мало или известно из предварительной тарировки, то для определения теплоемкости по описанному методу достаточно знать свойства стандартного вещества и произвести измерения $y = f(\tau)$, $t_1 = f(\tau)$. Зависимость $\delta t = f(\tau)$ необходимо измерять только для обеспечения условия $\delta t_р = 0$.

Полагая, что $\delta A^0 = 0$, $\delta t_р = 0$, $\delta B = 0$, $\omega = 0$, максимальная относительная погрешность в определении величины $(c_1 m_1)$ из уравнения (14) получается в виде

$$\frac{\Delta(c_1m_1)}{c_1m_1} = \left|\frac{\Delta(c_2m_2)}{c_2m_2}[\psi(1-\varphi_2)+\varphi_2]\right| + (1-\psi)\left[\left|\frac{\Delta A_2^0}{A_2^0}\right|(1-\varphi_2) + \right.$$
$$\left. + \left|\frac{\Delta y_р}{y_р}\right| + \left|\frac{\Delta(\Delta t_{1р})}{\Delta t_{1р}}\right|\right] \qquad (19)$$

или в виде

$$\frac{\Delta(c_1m_1)}{c_1m_1} = \left|\frac{\Delta(c_2m_2)}{c_2m_2}[\psi(1-\varphi_2)+\varphi_2]\right| + \left|\frac{\Delta y_р \varphi}{\varphi \Delta t_{1р}}\right| +$$
$$+ (1-\psi)\left[\left|\frac{\Delta A_2^0}{A_2^0}\right|(1-\varphi_2) + \left|\frac{\Delta(\Delta t_{1р})}{\Delta t_{1р}}\right|\right], \qquad (20)$$

где

$$\psi = \frac{c_2m_2}{c_1m_1},$$

$\varphi_2 = c_2m_2/A_2$ — коэффициент совершенства калориметра, который для наилучшего случая при $A_2^0 = 0$ равен единице. Принимая, что коэффициент $\psi = 1{,}2$, $\varphi_2 = 0{,}5$, а относительные погрешности в определении величины $\Delta A_2^0/A_2^0$, $\Delta y_р/y_р$, $\Delta(\Delta t_{1р})/\Delta t_{1р}$ одинаковы и равны 0,02, согласно уравнению (19) получим

$$\frac{\Delta(c_1m_1)}{c_1m_1} = \frac{\Delta(c_2m_2)}{c_2m_2} \cdot 1{,}1 + 0{,}01,$$

то есть при этих условиях погрешность, вносимая в результат от измерения величин $y_р$, $\Delta t_{1р}$ и A_2^0 не превышает 1%. Погрешность, связанная с отличием уравнений (15) и (12), вносит в окончательный результат ошибку $(1-\psi)\frac{5}{24}\cdot(b_2\cdot\tau_г)^2$, что при $\psi = 1{,}2$ и $(b_2\,\tau_г) \leqslant 0{,}12$ не превышает 0,06%.

Метод обладает минимальной погрешностью при $\psi \to 1$, т. е. когда $(c_1m_1) \to (c_2m_2)$ уравнение (20) преобразуется к виду

$$\frac{\Delta(c_1m_1)}{c_1m_1} = \left|\frac{\Delta(c_2m_2)}{c_2m_2}\right| + \left|\frac{\Delta y_р}{\varphi \Delta t_{1р}}\right|. \qquad (21)$$

Как видно из уравнений (19), (20), (21), чем ближе коэффициент совершенства калориметра φ к своему предельному значению $\varphi = 1$, тем меньше погрешность определения $(c_1 m_1)$. Однако, в дифференциальном методе при ψ, близких к единице, недостаточное совершенство калориметра увеличивает погрешность измерения значительно меньше, чем в случае работы с одним калориметром. Последнее преимущество позволяет использовать указанный метод для исследования теплоемкости жидкостей и газов при высоком давлении.

Требования к точности измерения величин y, t_1, δt и к точности поддержания условий адиабатичности первого калориметра таковы, что возможно произвести запись всех необходимых для расчета теплоемкости величин на автоматических приборах и достаточно просто обеспечить условия адиабатичности. При необходимости весь процесс измерения зависимости $c = f(t)$ можно автоматизировать.

Литература

1. *М. М. Попов.* Термометрия и калориметрия. Изд-во МГУ, 1954.

В. Я. ЧЕХОВСКОЙ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА КРЕМНИЯ

В известной справочной литературе [1, 2] расчет термодинамических свойств карбида кремния (энтальпия, теплоемкость, энтропия и изобарно-изотермический потенциал) при высоких температурах основан на опытных данных по энтальпии, полученных при температурах, не превышающих 1500—1800° К [3—7]. Естественно, что экстраполяция перечисленных величин в область более высоких температур обычно связана с большей или меньшей ошибкой. В то же время, принимая во внимание физические и механические свойства карбида кремния, надо полагать, что этот материал может найти применение в ряде отраслей техники, связанных с процессами, температуры которых превышают 1500—1800° К.

Экспериментаторам известны трудности исследования энтальпии и теплоемкости карбида кремния при высоких температурах, что связано не только с получением высоких температур, но и с весьма высокой химической активностью этого материала. Между тем в работе [8, 9] удалось при температурах 1100—2850° К провести исследования энтальпии и теплоемкости α-модификации карбида кремния, имевшего примеси 12 масс.% свободного углерода. В связи с этим появилась возможность расширить границы данных по энтальпии и теплоемкости карбида кремния до предельных температур его существования 2800—2900° К [10] на основании использования закона аддитивности теплоемкости применительно к опытным данным [8, 9]. Однако для этого необходимо было доказать существование аддитивности теплоемкости углерода и карбида кремния. С этой целью были произведены дополнительные к данным [8] измерения энтальпии на образцах № 1—3 (табл. 1), имевших примеси свободного углерода от 0,33 до 33 масс.%. Исследуемые образцы были получены методом горячего прессования в виде усеченного конуса с диаметрами 18 / 20 *мм* и высотой 30 *мм*. Методика измерения и применяемая измерительная аппаратура были теми же, что и в работе [8, 9]. Опыты проводились в атмосфере

Таблица 1

Результаты химического анализа образцов после опытов (в масс. %)

Вещество	№ 1	№ 2	№ 3	Вещество	№ 1	№ 2	№ 3
Карбид кремния	96,30	87,07	63,69	Кремний свободный	0,27	Нет	Нет
Углерод свободный	0,33	12,00	33,04	Железо	1,97	0,73	0,78

Таблица 2

Опытные данные по энтальпии

№ образца	Измерение температуры	T, °К	$H_T - H_{273,15}$, ккал/кг	T_n, °К	$H_T - H_{T_n}$, ккал/кг	q, ккал/кг
1	Термопара	1560,9	342,40	299,48	338,44	0,97
1	Пирометр	1607,2	355,05	299,16	351,14	1,09
2	»	1354,2	293,24	299,26	289,32	0,41
2	»	1373,2	300,44	299,30	296,51	0,46
3	»	1949,2	536,69	302,17	532,30	2,32
3	»	2025,2	567,37	301,23	563,13	2,64
3	»	2126,2	606,65	302,92	602,12	3,25

Примечание. T °К — температура измерения энтальпии; $H_T - H_{273,15}$ и $H_T - H_{T_n}$ — изменение энтальпии в интервале температур $T \div 273{,}15$ и $T \div T_n$ соответственно; T_n °К — конечная температура калориметра с учетом поправки на теплообмен; q — рассчитанная величина теплопотерь образца при падении его из печи в калориметр.

аргона, которым заполнялась установка после достижения вакуума 10^{-3} — 10^{-4} *мм* рт. ст. Результаты дополнительных измерений энтальпии на образцах № 1—3 представлены в табл. 2.

Имея результаты измерения энтальпии образцов с различными количествами примеси свободного углерода (табл. 2 и [8, 9]) и допуская выполнение закона аддитивности теплоемкости для карбида кремния и свободного углерода, были рассчитаны энтальпия и средняя теплоемкость карбида кремния без примеси углерода. Для расчета использовались последние, наиболее точные, опытные данные по энтальпии углерода, полученные в широком интервале температур 1100—2600° К [11]. Важную роль при анализе опытных данных сыграл метод выравнивания уравнения средней теплоемкости [12], который был использован для получения эмпирических уравнений энтальпии и теплоемкости карбида кремния в широком интервале температур 273,15—2900° К;

$$H_T - H_{273,15} = 13{,}250\,(T - 273{,}15) - 4687 \lg \frac{T}{273{,}15} + $$

$$+ 5070 \exp(-5680\,T)\ кал/моль, \qquad (1)$$

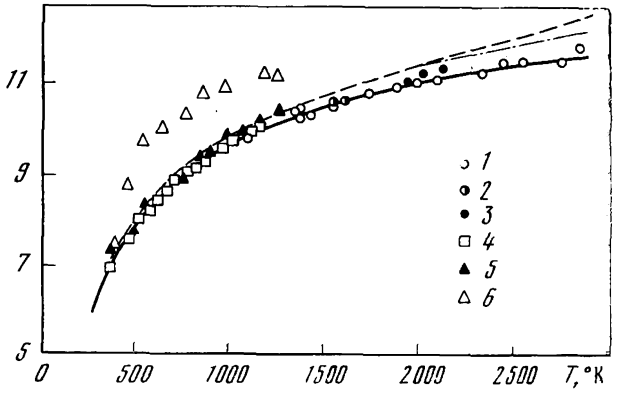
$$C_p = 13{,}250 - 2035T^{-1} + 288 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \cdot \exp(-5680/T)\ кал/моль \cdot град, \qquad (2)$$

где мольная масса равна 40,101; 1 *кал* = 4,184 *дж*.

На рис. 1 кривая средней теплоемкости, рассчитанная по уравнению (1), хорошо усредняет как полученные расчетом данные (см. табл. 3), так и данные других авторов. Полученные расчетом результаты для образцов № 1, 2 и 3 между собою согласуются, что наглядно показано на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость средней теплоемкости карбида кремния от температуры

$$\bar{C}_p = \frac{H_T - H_{273,15}}{T - 273,15}, \frac{кал}{моль \cdot град}$$



1, 2, 3 — опытные данные, полученные на образцах № 1, 2 и 3 соответственно и исправленные на примесь свободного углерода; *4* — опытные данные [5]; *5, 6* — результаты исследования черного и зеленого карбида кремния [7]; сплошная линия — интерполяционная кривая, рассчитанная в соответствии с уравнением (1); штриховая линия — кривая, рассчитанная по уравнению работы [6] и экстраполированная в [1] до 2000° К; штрихпунктирная линия — экстраполяционная кривая (начиная с 1800° К), предложенная в [2]

Тем самым доказывается выполнение закона аддитивности для теплоемкости карбида кремния и свободного углерода. Отклонение опытных данных от усредняющей кривой для образцов № 1 и 2 не превышает 1%. Несколько большее отклонение имеют результаты, полученные при пересчете данных, относящихся к образцу № 3. По-видимому, причиной этого являются недостаточно точные данные химического анализа образца № 3. В табл. 3

Таблица 3

Энтальпия карбида кремния, имеющего и не имеющего примеси свободного углерода

T, °K	$H_T - H_{273,15}$, *ккал/кг* (с углеродом)	Отклонение от уравнения (1), %	$H_T - H_{273,15}$, *ккал/кг* (без углерода)	Отклонение от уравнения (1), %
		Образец № 1 (0,33% C)		
1560,9	342,40	+0,60	341,90	+0,46
1607,2	355,05	+0,15	354,52	0,0
		Образец № 2 (12,00% C)		
1114,2	214,93	+3,7	205,33	—0,97
1354,2	293,24	+5,5	279,38	+0,56
1373,2	300,44	+5,9	286,35	+1,00
1390,4	301,50	+4,4	286,45	—0,78
1445,8	319,43	+4,6	303,24	—0,70
1557,2	357,29	+5,3	339,06	—0,04
1745,2	419,62	+5,7	397,49	+0,09
1884,2	467,24	+6,1	442,30	+0,41
1998,2	504,03	+5,8	476,41	+0,01
2105,2	538,29	+5,5	508,07	—0,42
2336,2	616,42	+5,6	581,01	—0,49
2456,2	662,88	+6,5	625,51	+0,50
2558,2	695,75	+6,2	655,73	+0,09
2754,2	757,83	+5,5	712,65	—0,82
2843,2	803,55	+7,5	758,37	+1,46
		Образец № 3 (33,04% C)		
1949,2	536,69	+16,4	464,88	+0,86
2025,2	567,37	+17,0	492,08	+1,50
2126,2	606,65	+17,4	525,64	+1,70

представлены значения энтальпии карбида кремния с примесью и без примеси свободного углерода и отклонение этих значений от усредняющей кривой. Следует отметить, что отклонение энтальпии для образцов № 2 и 3 за счет примеси свободного углерода достигает 4—7 и 17% соответственно.

Как видно из рис. 1, рассчитанная по уравнению (1) кривая для карбида кремния согласуется с наиболее достоверными измерениями других авторов, проведенными при менее высоких температурах [5—7]. Опытные данные Магнуса [5], полученные в интервале температур 400—1200° К, отклоняются не более чем на 1%. Исследование было проведено на образце в виде серых кристаллов, химический анализ которых не приводится. Результаты исследования [7] черного карбида кремния (интервал температур 300—1300° К) имеют значительный разброс, и их отклонение от предложенных усредняющих значений достигает 2%. В этой же работе [7] приводятся результаты измерения энтальпии зеленого карбида кремния, однако они отличаются почти на 10% от данных, полученных на черном карбиде кремния, хотя SiC в обоих образцах было одинаковое количество — 98,4 масс.%. К сожалению, известны только сглаженные значения энтальпии α-модификации карбида кремния, которые получены в работе [6] в интервале температур 300—1800° К на образце высокой чистоты (99,73 масс.% SiC). Они систематически расположены выше значений, рассчитанных по уравнению (1), на 0 ÷ 2%. Результаты работы [6] и их экстраполяция положены в основу справочных данных [1, 2] по карбиду кремния, однако надо полагать, что они преувеличены. Отчасти это учтено в справочнике [2], в котором при экстраполяции энтальпии и теплоемкости выше 1800° К используется уравнение с меньшим температурным коэффициентом (см. рис. 1 и 2), чем в [1, 6]. Тем не менее даже в этом случае расхождение с предлагаемыми величинами энтальпии выше 1800° К достигает 4%. Критический анализ известных в литературе исследований энтальпии и теплоемкости карбида кремния показал, что измерения [3, 4] менее достоверны. Вероятно, помимо методических ошибок, в этих работах имела место неучтенная загрязненность исследуемых образцов примесями.

Принимая во внимание: 1) погрешность измерения энтальпии методом смешения (предельная случайная ошибка единичного измерения 0,9 и 1,3% при температурах 1300—2300° и 2300—2800° К соответственно в случае исследования карбида кремния [9]), 2) погрешность данных по энтальпии углерода около 0,4% [11], 3) погрешность химического анализа и 4) упрощенный расчет влияния на результаты только примеси свободного углерода, можно приближенно оценить ошибку расчета энтальпии карбида кремния по уравнению (1) величиной ± (1—2)% в интервале температур ±1200—2900° К и величиной ± (0,5—1) % в интервале 300 ÷ 1200° К.

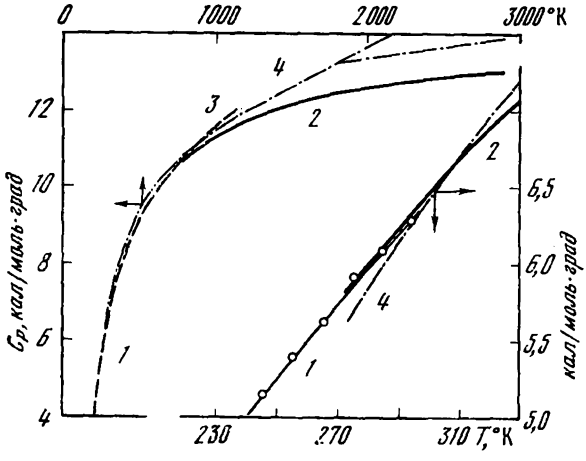


Рис. 2. Зависимость истинной теплоемкости карбида кремния от температуры

1 — опытные точки и усредняющая кривая [14]; *2* — кривая, рассчитанная по уравнению (2); *3* — результаты работы [13]; *4* — кривая, предложенная в [6], а продолжение ее с более низкими значениями теплоемкости при температурах выше 1800° К предложено в [2]

На рис. 2 представлено взаимное расположение кривых истинной теплоемкости карбида кремния различных авторов. Кривая по данным работы [6] совпадает при комнатной температуре со значениями, полученными по уравнению (2). Однако с повышением температуры данные [6] постепенно отклоняются в сторону более высоких значений теплоемкости. При 1800° К эти отклонения достигают 6%. Выше 1800° К согласно экстраполяции [2], кривая испытывает излом и идет почти эквидистантно нашим данным. Истинная теплоемкость карбида кремния, полученная в интервале температур 300—1100° К Валкером и др. [13] путем дифференцирования данных по энтальпии, совпадает с нашими результатами до 800° К, а потом идет несколько выше. К сожалению, эти авторы не приводят исходных опытных данных по энтальпии. Вместе с тем в работе [13] на основании полученного экспериментального материала делается вывод, аналогичный нашему, о выполнении аддитивности теплоемкости карбида кремния и свободного углерода при наличии последнего в материале от 20 до 77 масс.%.

Таблица 4

Зависимость истинной теплоемкости, энтальпии, энтропии и приведенного изобарно-изотермического потенциала карбида кремния от температуры

T, °К	C_p, кал/моль·град	$H_T - H_0$, кал/моль	$S_T - S_0$, кал/моль·град	$-(\Phi_T - \Phi_0)$, кал/моль·град	T, °К	C_p, кал/моль·град	$H_T - H_0$, кал/моль	$S_T - S_0$, кал/моль·град	$-(\Phi_T - \Phi_0)$, кал/моль·град
0	0	0	0	0	290	6,233	728,2	3,793	1,282
20	0,009	0,044	0,003	0,0008	298,15	6,425	779,8	3,968	1,353
30	0,029	0,219	0,010	0,003	300	6,467	791,7	4,008	1,369
40	0,070	0,692	0,023	0,006	400	8,163	1531	6,124	2,296
50	0,137	1,69	0,045	0,011	500	9,181	2402	8,065	3,261
60	0,234	3,53	0,078	0,019	600	9,864	3356	9,802	4,209
70	0,365	6,48	0,124	0,031	700	10,36	4368	11,372	5,122
80	0,557	11,0	0,184	0,046	800	10,74	5424	12,770	5,990
90	0,780	17,7	0,263	0,066	900	11,05	6514	14,055	6,817
100	1,016	26,7	0,357	0,090	1000	11,31	7633	15,233	7,600
110	1,280	38,1	0,466	0,120	1100	11,54	8775	16,322	8,345
120	1,557	52,3	0,589	0,153	1200	11,73	9939	17,335	9,053
130	1,844	69,3	0,725	0,192	1300	11,90	11120	18,281	9,727
140	2,129	89,2	0,872	0,235	1400	12,05	12318	19,168	10,370
150	2,420	111,9	1,029	0,283	1500	12,18	13530	20,007	10,987
160	2,711	137,6	1,194	0,334	1600	12,30	14754	20,794	11,573
170	3,013	166,2	1,368	0,390	1700	12,41	15990	21,544	12,138
180	3,306	197,8	1,548	0,449	1800	12,50	17235	22,255	12,680
190	3,595	232,3	1,735	0,512	1900	12,58	18489	22,933	13,202
200	3,880	269,7	1,926	0,578	2000	12,65	19750	23,580	13,705
210	4,167	309,9	2,123	0,647	2100	12,72	21019	24,200	14,191
220	4,454	353,1	2,323	0,718	2200	12,78	22294	24,792	14,658
230	4,727	399,0	2,527	0,792	2300	12,82	23574	25,362	15,112
240	4,995	447,6	2,734	0,869	2400	12,87	24858	25,908	15,550
250	5,251	498,8	2,944	0,949	2500	12,91	26148	26,435	15,976
260	5,494	552,6	3,155	1,030	2600	12,95	27440	26,942	16,388
270	5,728	608,7	3,366	1,112	2700	12,98	28737	27,431	16,788
273,15	5,800	626,9	3,433	1,138	2800	13,01	30036	27,904	17,177
280	5,982	667,2	3,579	1,196	2900	13,03	31338	28,360	17,554

В правом нижнем углу рис. 2 показано в увеличенном масштабе стыкование низкотемпературных измерений истинной темплоемкости карбида кремния [14] с кривыми, рассчитанными по эмпирическим уравнениям (2) и по работе [2, 6]. При 273,15° К кривые *1* и *2* совпадают как по величине теплоемкости $C_p = 5{,}800$ *кал/моль·град* [14], так и по наклону. Отмеченное обстоятельство является дополнительным доводом преимущества применения для определенных случаев [12] эмпирической формулы (1) и (2) по сравнению с формулой Мейера и Келли [15].

В табл. 4 приведены сглаженные значения энтальпии, истинной теплоемкости, энтропии и приведенного изобарно-изотермического потенциала для карбида кремния, находящегося в твердом состоянии при температурах 0—2900° К. Расчет этих величин в интервале температур 0—273,15° К был произведен на основании графического усреднения с шагом 10° К опытных данных по истинной теплоемкости, измеренной Келли [14] с точностью 0,5% при температурах 54—294° К. В интервале 0—60° К сглаженные значения теплоемкости находились по ее кубической зависимости от температуры. По усредненным значениям теплоемкости при помощи формулы Стирлинга [16] были рассчитаны остальные функции. Энтальпия и теплоемкость выше 273,15° К рассчитывались по формулам (1) и (2), а энтропия и приведенный изобарно-изотермический потенциал — по (3) и (4):

$$S_T - S_{273,15} = 30{,}509 \lg T + \frac{2035}{T} + \\ + 0{,}894\left(1 + \frac{5680}{T}\right)\exp\left(-\frac{5680}{T}\right) - 81{,}785 \text{ кал/моль·град}, \quad (3)$$

$$\Phi_T - \Phi_0 = (H_T - H_0)/T - (S_T - S_0). \quad (4)$$

Литература

1. *K. K. Kelley.* U. S. Bureau Mines, Bull., 1960, № 584, p. 161.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. *O. Weigel.* Nachrichten Kgl. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., 1915, H. 3, S. 299.
4. *W. Miehr, H. Immke, I. Kratzert.* Tonindustrie-Ztg., 1926, Bd. 50, S. 1671.
5. *A. Magnus.* Ann. Phys., 1923, Folge 4, Bd. 70, S. 303.
6. *G. L. Humphrey, S. S. Todd, J. P. Coughlin, E. G. King.* U. S. Bureau Mines, Rept. of Investigation, 1952, № 4888, p. 23.
7. *М. С. Максименко, А. С. Полубелова.* Труды Ленинградского технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 38, стр. 30.
8. *В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. Я. Чеховской.* Теплофизика высоких температур, 1964, т. 2, № 1.
9. *V. A. Kirillin, A. E. Sheindlin, V. Ya. Chekhovskoy.* Enthalpy and Heat Capacity of Some Solid Materials at Extremely High Temperatures. In «High Temperature Technology». Proc. Internat. Sympos., Washington, Butterworths, 1964, p. 471—484.
10. *И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева.* Карборундовые огнеупоры, ГНТИ лит. по черн. и цветн. металлургии, Харьков, 1963.
11. *E. D. West, S. Ishihara.* A Calorimetric Determination of the Enthalpy of Graphite from 1200 to 2000° K.— In «Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures», III Symposium on Thermophysical Properties, N. Y., p. 146—151.
12. *В. Я. Чеховской.* Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 12.
13. *D. E. Walker, C. T. Ewing, R. R. Miller.* J. Chem. and Eng. Data, 1962, v. 7, № 4.
14. *K. K. Kelley.* J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 4.
15. *C. G. Maier, K. K. Kelley.* J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 3243.
16. *Б. М. Щиголев.* Математическая обработка наблюдений. М., Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1962.

В. В. ШТУЦЕР, В. И. КУЛИКОВА, Л. Р. ФОКИН

ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕЗИЯ В АМАЛЬГАМЕ ПРИ 315° С МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Система Hg — Cs является перспективным рабочим веществом МГД-установок с низкотемпературной неравновесной плазмой, так как пары амальгамы содержат легко ионизируемые атомы Cs и тяжелые атомы Hg, причем последние обеспечивают относительно медленную рекомбинацию электронов [1—4]. Возможности применения амальгамы цезия и других щелочных металлов выявляются при разработке топливных элементов на растворах жидких металлов [5, 6], в светотехнике — при попытках улучшить светимость ламп [7]. В более широком плане, по сравнению с однокомпонентными веществами, растворы за счет изменений состава эффективнее для оптимизации процессов, в частности амальгама цезия является одной из перспективных систем жидкометаллических пароэнергетических установок.

1. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Известно около 10 экспериментальных работ по термодинамическим свойствам амальгамы цезия.

Диаграмма плавкости системы исследована в 1906 г. Курнаковым [8] и Жуковским. Бент и Гильденбранд [9] измеряли полное давление насыщения при температурах ~ 378, 337, 301 и 280° С для концентрации от 7 до 29 *ат* % и плотность амальгамы при ~ 25° С и тех же концентрациях. По данным работы [9], можно рассчитать на изотермах активность ртути в растворе, но для определения активности цезия по уравнению Гиббса — Дьюгема не хватает константы интегрирования. Бент, Форбес и Форцати [10] измерили активность в амальгаме методом э.д.с. для концентрации 0,2827 *ат.* % при $t = 0 \div 35°$ С с разбросом ~ 10 *мв*. Ими получено для цепи с твердым цезием $dE/dT = -2$ *мв/град*, с жидким цезием $dE/dT \cong -3$ *мв/град*.

В качестве электролита использован раствор CsI в диметиламине $(CH_3)_2NH$. Специальными опытами по электропроводности показано, что растворимость Cs в диметиламине при этих температурах незначительна.

Результаты работы [10] важны потому, что дают коэффициент активности $\gamma_2 = \frac{a_2}{N}$ Cs в разбавленном растворе, величину нужную для интегрирования уравнения Гиббса — Дьюгема со стороны ртути. К сожалению, измерения ограничены комнатной температурой.

Фридман и Шуг [11], исследуя распределения концентраций щелочных металлов между водным раствором электролита и амальгамой натрия, также определили активность Cs в бесконечно разбавленном растворе Hg — Cs при $t = 0 \div 25°$ С.

Шурман и Винтер [12] провели точные измерения плотности и вязкости жидкой амальгамы в интервале концентраций $(0{,}184 \div 2{,}763) \cdot 10^{-3}$ *ат.* % Cs при температурах — 38,30 ÷ 30,52° С.

Касабов и Конах [4] в приборах со стеклянной нуль-мембраной исследовали давление насыщения амальгамы для концентраций цезия в жидкости $N' = 35$ *ат.* % при температурах 260 ÷ 330° С (10 точек) и одновременно по электропроводности плазмы оценили концентрацию цезия в паре.

В работе [13] на установке с металлической нуль-мембраной измерено давление насыщения жидких амальгам для концентраций N' (Cs) = 0,20; 0,35; 0,484; 0,95; 1,00 *ат* % при температурах 270—740° С и давлениях >10 *мм* рт. ст. (около 500 опытных точек). Обработка этих результатов дает в ряде случаев при низких температурах значения коэффициентов активности ртути $\gamma_1 = a_1 / (1 - N) > 1$. Поэтому данные работы [13], по крайней мере, при низких давлениях могут быть преувеличены.

Известны измерения поверхностного натяжения амальгамы. В МЭИ получены предварительные данные о плотности жидкой амальгамы ($N' =$ 14,45 *ат* % Cs, 180—450° С) и об активности цезия на изотерме 315° С и концентрациях $N' \sim 0{,}1 \div 15$ *ат* % Cs.

2. РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Для проведения предварительных оценок эффективности процессов с амальгамой цезия были выполнены ориентировочные расчеты термодинамических свойств системы (давления насыщения, концентрации N'' (Cs) в паре и т. п.). Было принято в значительной мере на основании анализа близкой и более изученной системы Hg — K [14, 15], что изотермы коэффициентов активности раствора Hg — Cs удовлетворяют следующим условиям: а) для аппроксимации изотерм в разложении Маргулеса [16] достаточно двух коэффициентов; б) при некотором не зависящем от температуры составе $N = N_0$ из области отрицательных отклонений от закона Рауля изотермы коэффициента активности цезия переходят в область положительных отклонений и $\ln \gamma_2 (N_0) = 0$; в) вторым условием для определения коэффициентов разложения Маргулеса является величина коэффициента активности цезия в бесконечно разбавленном растворе $\ln \gamma_2^0$; температурная зависимость $\ln \gamma_2^0$, предполагается, связана с изменением концентраций групп Hg_nCs в растворе и имеет вид

$$\ln \gamma_2^0 = -\Delta H/RT + \Delta C_p/R \cdot (\ln T - 1). \qquad (1)$$

При сделанных допущениях уравнения изотерм:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{a_1}{1-N} = \ln \gamma_2^0 \frac{N^2}{N_0} [0{,}5 + (N_0 - N)];$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{a_2}{N} = \ln \gamma_2^0 \frac{1-N^2}{N_0} (N_0 - N). \qquad (2)$$

Неизвестные параметры $\Delta H/R$, $\Delta C_p/R$, N_0 определяются по опытным данным по методу наименьших квадратов с помощью программы, составленной для ЭЦВМ *М*-20.

Известно, что при образовании амальгам при малых концентрациях цезия наблюдается значительное упорядочение раствора, связанное с образованием групп [8], и при смешении может происходить уменьшение энтропии. С другой стороны, в опытах установлено, что при малых концентрациях цезия э.д.с. концентрационной цепи Cs/Hg_xCs с ростом температуры уменьшается [10]. Оба эти эффекта могут быть переданы уравнениями (1) и (2), если $\Delta C_p/R > 0$, и поэтому коэффициент $\Delta C_p/R$ в уравнениях (1) и (2) имеет принципиальное значение.

Действительно, например, температурная зависимость э.д.с. цепи имеет вид

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \Gamma}\right)_N = -\frac{R}{F}\left(\ln N + \ln \gamma_2 + T \frac{d \ln \gamma_2}{d\Gamma}\right) =$$

$$= -\frac{R}{F}\left[\ln N + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T \frac{(1-N)^2}{N_0} (N_0 - N)\right]. \qquad (3)$$

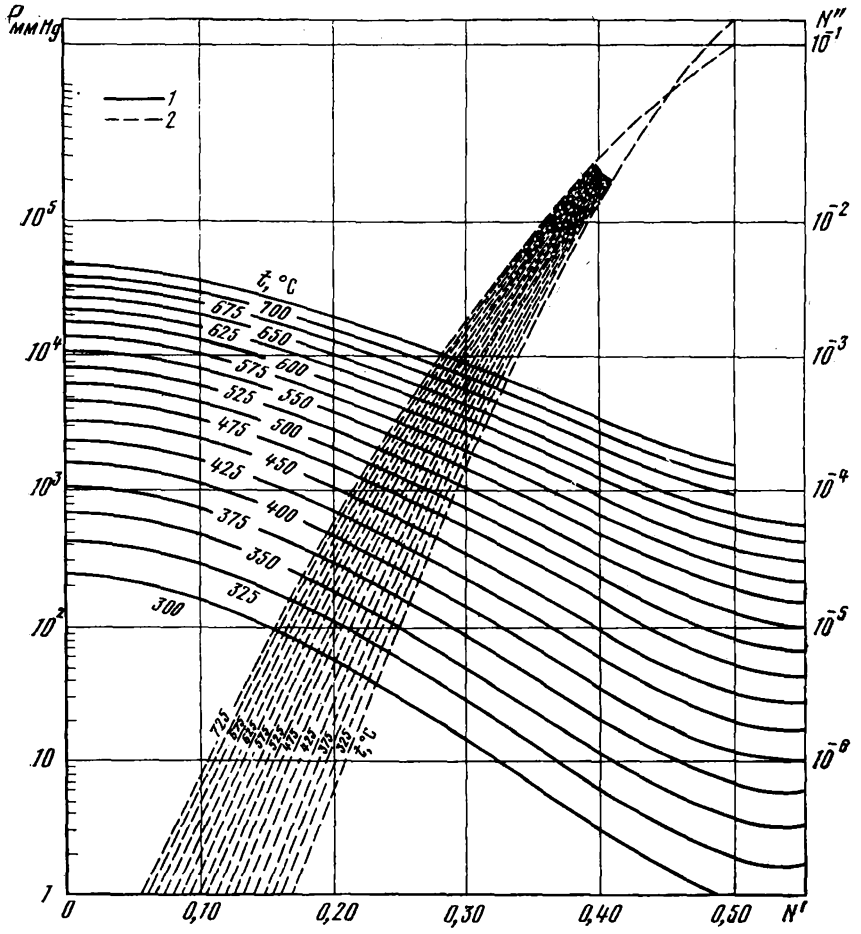


Рис. 1. Диаграмма p и $N'' = f(N')_T$ системы Hg — Cs; *1-p, 2-N''*

Чтобы отразить эффект уменьшения теплоты смешения с температурой, в уравнение (1) следует ввести дополнительный член bT, где $b < 0$. Для определения параметров уравнений (1) и (2) были использованы разнородные опытные данные об активности цезия [10] и о давлениях насыщения [4, 9, 13]. Веса опытных точек принимались обратно пропорциональными погрешностям: в работе [10] $\Delta \ln \gamma_2 = 0{,}1$, а в [13] $\Delta p = 10$ *мм* рт. ст., в работе [4] $\delta p = 10\%$, в [9] $\delta p = 3\%$.

Из условия минимума функционала

$$M = \Sigma W_i (\ln \gamma_2^{\text{эксп}} - \ln \gamma_2^{\text{расч}})^2 + \Sigma W_j (p^{\text{эксп}} - p^{\text{расч}})^2 \qquad (4)$$

найдены следующие параметры уравнения (1):

$$\frac{\Delta H}{R} = 19000\ ^\circ\text{K}; \qquad \frac{\Delta C_p}{R} = 2{,}4; \qquad N_0 = 0{,}61. \qquad (5)$$

Пар амальгамы рассматривался как смесь идеальных газов, летучести чистых компонентов принимались равными их давлениям насыщения P_s. При этом парциальные давления ртути и цезия

$$P_1 = \gamma_1 P_{1s}(1 - N'), \qquad P_2 = \gamma_2 P_{2s} N, \qquad (6)$$

полное давление над жидкостью

$$P = P_1 + P_2, \tag{7}$$

концентрация цезия в паре

$$N'' = \frac{P_1}{P_1 + P_2}. \tag{8}$$

Для цезия было принято

$$\ln P_{2,\,мм\ \text{рт. ст.}} = 23{,}3865 - 9{,}3877 \cdot 10^3/T - 1{,}0123 \ln T + 0{,}0074T. \tag{9}$$

Рассчитаны таблицы и построена диаграмма (рис. 1) давлений насыщения $P\ (T, N')$ и концентраций цезия в насыщенном паре $N''\ (N', T)$ над жидкой амальгамой с концентрацией цезия N' (Cs) при температуре T. Трудно оценить предельные ошибки расчета. При $N' \sim 0{,}3$ погрешность определения N'' может достигать $100 \div 200\%$ и растет с увеличением концентрации цезия.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕЗИЯ МЕТОДОМ Э.Д.С.

В насыщенных парах бедных цезием амальгам преобладает ртуть, и из опытных данных по давлениям насыщения [4, 9, 13] трудно получить активность Cs в жидкости или его концентрацию в паре.

Для определения активности цезия при $t \sim 200 \div 400°$ С была предпринята попытка использовать естественный для металлических растворов метод электродвижущих сил: в цепи

цезий ‖ электролит с ионами цезия ‖ амальгама цезия

разность изобарно-изотермических потенциалов чистого цезия и цезия в растворе равна при P и T = const работе обратимого процесса по переносу ионов цезия через электролит

$$\Delta\Phi = RT \ln a_2(\text{Cs}) = -A = -EFn, \tag{10}$$

где F — число Фарадея; n — валентность ионов (Cs) = 1; E — напряжение в цепи.

Для создания ячеек удобно, в частности, по конструктивным соображениям использовать цезиевые стекла. Предварительные опыты показали, что образцы цезиевого стекла, которыми мы располагали, при $t < 200°$ С имели сопротивление ~ 300 *ком* и выше, а при $t > 300°$ С наблюдаемое э.д.с. резко уменьшилось во времени. При $t > 350°$ С ячейки деформировались и могли разрушиться.

В качестве электролита был использован полученный из химически чистого углекислого цезия формиат цезия HCOOCs, который плавится в бесцветную жидкость при $t = 265°$ С и начинает разлагаться с выделением CO при $t > 340°$ С по реакции $\text{HCOOCs} \rightleftarrows \text{CO} + \text{CsOH}$. При $t \sim 400°$ С заметна реакция $2\,\text{HCOOCs} \rightleftarrows \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{C} + \text{H}_2\text{O}$. Формиат цезия гигроскопичен и перед опытами тщательно обезвоживался длительным нагреванием в вакууме при $t \sim 290°$ С. В электролит добавлялось 6% (по весу) сернистого цезия Cs_2S.

Использовался цезий с общим количеством примесей $< 0{,}1 \div 0{,}05\%$. Приготовление амальгам с предварительной оценкой состава и зарядка ячеек проводились в шкафу с очищенным аргоном.

Ячейки из молибденового стекла помещались в большую кварцевую пробирку $d \sim 35$ *мм*, а последняя в наклонную трубчатую печь. Темпера-

тура ячеек измерялась термопарами ХК, предельная погрешность (с учетом неоднородности поля и т. п.) $\Delta t = 5°$.

Было испробовано несколько конструкций ячеек (с пористым фильтром, капиллярами для электролита и т. д.). Последний вариант N-типа, обеспечивающий достаточно устойчивые показания, приведен на рис. 2.

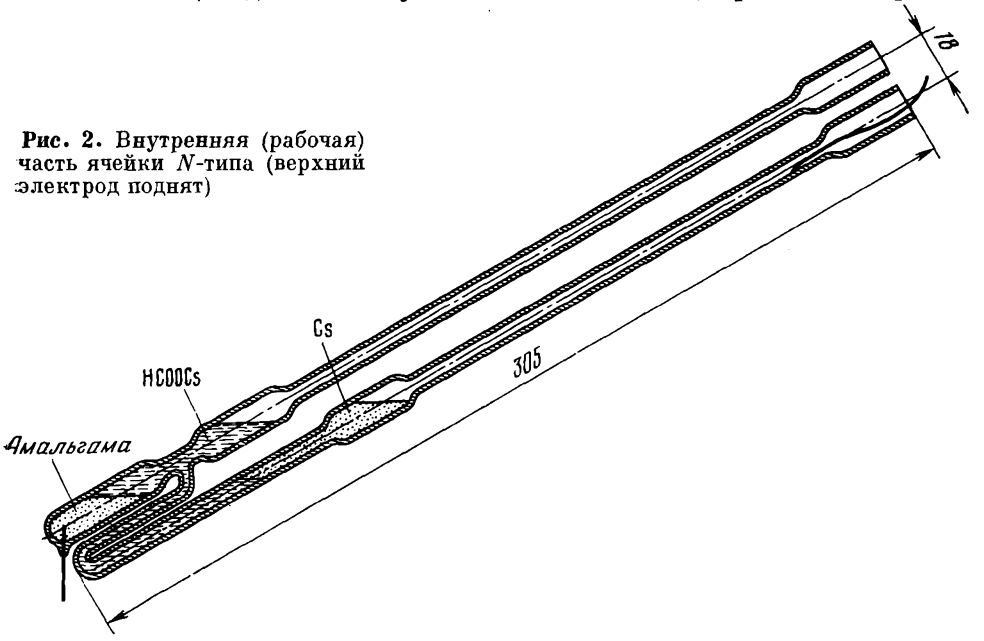


Рис. 2. Внутренняя (рабочая) часть ячейки N-типа (верхний электрод поднят)

Напряжение цепи через молибденовые электроды выводилось на высокоомный потенциометр и измерялось с приборной погрешностью $\pm$ 2 *мв*. Чувствительность гальванометра по току $\sim 10^{-12}$ *а*, сопротивление ячейки $\sim 10 \div 20$ *ком*. Свойства электролита по термической стойкости ограничили область исследований температурами $300 \div 320°$ С. Отметим характерные особенности работы ячеек.

При концентрациях менее $15 \div 20$ *ат* % Cs амальгама тонет в электролите. При малых концентрациях Cs работа проходила более устойчиво.

При нагреве ячейки до $\sim 310°$ С напряжение устанавливалось через $15 \div 30$ *мин*, поддерживалось постоянным $1 \div 2$ часа и затем начинало медленно снижаться. Встряхивание ячейки, как правило, возвращало показания к высоким значениям. При $t \sim 270°$ С устойчивых показаний не удавалось достигнуть за $2 \div 3$ часа.

Если электролит содержал следы влаги, напряжение цепи увеличивалось. Это можно было наблюдать или в начале опыта для недостаточно высушенных электролитов, или при перегреве установки до $t \sim 370°$ С, когда формиат разлагался с выделением воды.

Ртуть амальгамы частично растворялась в формиате цезия, и последний приобретал серый цвет. Вначале использовался чистый формиат. При этом наблюдался следующий эффект. Охлаждение ячейки на $7 \div 10°$ и последующее восстановление температуры давало э.д.с. цепи, превышающее исходное значение. Предполагалось, что при охлаждении растворенная в электролите ртуть выделяется в виде капель, в них из электролита переходят ионы цезия, а в электролит — ионы ртути. При этом, кроме цезиевого, начинает работать ртутный электрод, и э.д.с. увеличивается. Добавка Cs_2S связывает в электролите растворяющуюся ртуть с образованием нерастворимой сернистой ртути, и описанный выше температурный эффект в дальнейшем не наблюдался. В исследованном интервале

концентраций при изменениях температуры на $\pm 10°$ С было получено

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_N = 1 \pm 0{,}2 \text{ мв/град.}$$

Образующиеся в электролите газовые пузырьки значительно затрудняют работу ячейки. Для их отвода в верхней трубке (рис. 2) имеется свободная поверхность. Если пузырек занимает все сечение соединительного капилляра, цепь размыкается и даже встряхиванием не всегда удается ее восстановить. Иногда под цезиевым электродом образуется твердая корка CsOH, которая закрывает выход пузырьков из капилляра.

Цезий, как и ртуть, может растворяться или даже реагировать с электролитом. Это могло вызывать электронную проводимость в электролите, что, как и другие необратимые процессы, должно уменьшать напряжение цепи. Так как за первые $1 \div 2$ часа э.д.с. ячейки практически не менялась, можно предположить, что растворение (или реакция) цезия в электролите происходит очень медленно, или, и что более вероятно, в начале опыта электролит насыщается цезием, и дальнейшие изменения э.д.с. связаны с изменением концентрации амальгамного электрода. Сопротивление электролита, находившегося в контакте с цезием, к сожалению, не контролировалось.

Результаты измерений э.д.с. успешно работавших ячеек, приведенные к температуре 315° С, и рассчитанные коэффициенты активности цезия даны в таблице.

Э.д.с. цепи и коэффициенты активности цезия $\gamma_2 = a_2/N$ в амальгаме при $t = 315°$ С

N, ат% Cs	E, мв	$-\lg \gamma_2$	N, ат% Cs	E, мв	$-\lg \gamma_2$
0,094	1194	7,17	2,02	1031	7,15
0,180	1159	7,26	4,30	930	6,6
0,564	1146	7,59	14,90	611	4,24
1,86	1062	7,38			

Состав амальгамы определялся химическим анализом после снятия устойчивых показаний и быстрого охлаждения установки. Полученные данные имеют значительный разброс, могут содержать трудно оцениваемые систематические погрешности и должны рассматриваться только как предварительные и значения э.д.с., вероятно, несколько преуменьшены. Их экстраполяция к нулевым концентрациям цезия дает $\lg \gamma_2$ (315° С) $= -8 \pm 0{,}8$, в то время как по интерполяционному уравнению (1) с параметрами (5)

$$\lg \gamma_2^{0\ \text{расч}} (315° \text{ С}) = -8{,}5.$$

Экспериментальная работа прервана. Предварительные результаты представляются к печати, так как других измерений активности цезия в амальгаме при высоких температурах не проводилось. Полученные данные, вероятно, могут служить верхним пределом для коэффициента активности цезия при 315° С.

Экспериментальные и теоретические исследования свойств амальгамы цезия необходимо продолжить.

Литература

1. *J. L. Kerrebrock.* 2-d Symposium on Engng Aspects of Magnetodynamics. Philadelphia, 1961.
2. *M. C. Gourdine, H. M. Larsen, D. L. Dresser.* SAE Journal, 1963, v. 58 (10), p. 71.
3. *D. U. Polk.* 5-th Sympos. on Engng Aspectsium of Magnetohydrodynamics, April, 1964.
4. *Г. А. Касабов, В. Ф. Конах.* Международный симпозиум по производству электроэнергии с помощью МГД-генераторов. Австрия, Зальцбург, 1966.
5. *R. E. Henderson.* Chem. and Engng. Progress, 1963, v. 59 (10), p. 56.
6. Advances in Chemistry Series, 1967, № 64.
7. *Г. Н. Рохлин.* Газоразрядные источники света. М.— Л., «Энергия», 1966.
8. *Н. С. Курнаков.* Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1961.
9. *H. E. Bent, J. H. Hildebrand.* J. Amer. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 3011.
10. *H. E. Bent, G. S. Forbes, A. F. Forziati.* J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 709.
11. *H. L. Friedman, K. Schug.* J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3881.
12. *R. Suhrmann, E. Winter.* Z. Naturforsch., 1955, B. 10a, S. 985.
13. *С. Н. Басов, Н. С. Грачев, П. Л. Кириллов, В. И. Палий.* В. «Измерение упругости пара цезия и его амальгам». Обнинский филиал МИФИ, 1965 г.; см. доклады Новосибирской конференции по теплофизике, 1966.
14. *R. Hultgren a. o.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. N. Y., 1963.
15. *М. Ф. Лантратов, Е. В. Царенко.* Ж. прикл. химии, 1960, т. 33, стр. 1539.
16. *К. Вагнер.* Термодинамика сплавов. М., 1957.

В. С. МАРТЫНОВСКИЙ, Л. З. МЕЛЬЦЕР

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАТНЫХ ЦИКЛОВ

В настоящее время в холодильной технике исследуются новые разнообразные циклы для решения двух основных задач: поддержание постоянной низкой температуры в теплоизолированных объектах и охлаждение тел. Важное значение термодинамического анализа состоит в определении условий, обеспечивающих достижение максимальной эффективности обратных циклов.

Не менее существенным является изучение принципиальных вопросов, связанных с изменением характеристик теоретических циклов при их реализации.

Окончательное решение о выборе рационального цикла всегда должно быть основано на совместном термодинамическом и технико-экономическом анализе условий получения заданного эффекта.

В этой статье рассматриваются общие принципы решения указанных выше проблем применительно к двум основным задачам холодильной техники.

1. ОБРАТИМЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ (ЭТАЛОННЫЕ) ЦИКЛЫ

Существует две категории образцовых прямых и обратных циклов. Первая — образцовые обратимые циклы, в которых желаемый эффект достигается без изменения суммарной энтропии всех тел, участвующих в процессах. Вторая категория — теоретические (эталонные) циклы, являющиеся прообразом действительных. В теоретических циклах заранее предусмотрена определенная необратимость, связанная с реальным ходом процессов в осуществляемых установках.

Обратимый образец полностью определяется внешними термодинамическими условиями, характером источников тепла.

При выборе теоретического эталонного цикла учитываются требования как эксергетического, так и технико-экономического характера. Например, в теоретическом цикле парокомпрессорной холодильной машины с изоэнтропным сжатием пара, переохлаждением и дросселированием жидкости переохлаждение появилось только из-за технико-экономической нецелесообразности осуществления процесса отвода всего тепла в конденсаторе при малой разности температур между агентом и охлаждающей внешней средой. Необратимый процесс дросселирования допускается взамен обратимого расширения жидкого агента в детандере также по технико-экономическим причинам. Близость реального процесса компримирования к изоэнтропному и конструктивные трудности создания компрессора с комбинированным изоэнтропно-изотермическим ходом сжатия приводит к

«планированию» в эталонном цикле необратимого процесса отвода тепла перегрева в конденсаторе во внешнюю среду постоянной температуры.

На рис. 1 представлен обратимый цикл (*а*) и теоретический эталонный цикл (*б*) парокомпрессорной холодильной машины для случая, когда внешние условия характеризуются наличием только двух источников тепла с постоянными температурами $T_н$ и $T_о$.

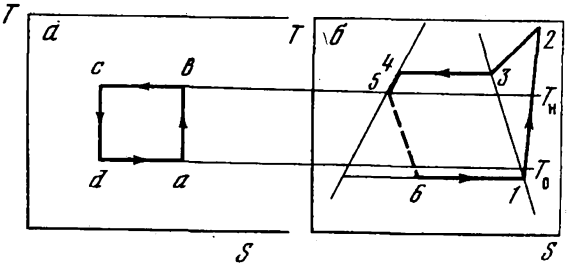


Рис. 1. Обратимый (*а*) и теоретический (*б*) циклы холодильной машины

Несмотря на то, что теоретический цикл в целом необратим, все процессы (кроме дросселирования) настолько близки к квазистатичным, что практически без ошибки, пользуясь формулами для этих процессов, можно определять количество тепла, работу и параметры в узловых точках. Дальнейшее приближение к действительному циклу уже не может быть сделано с такой простотой, так как необходимы эмпирические коэффициенты, определяющие эффективность компрессора, гидравлические потери в тракте и другие необратимые потери.

Несмотря на то, что теоретические (эталонные) и тем более действительные циклы во многом отличаются от обратимого образца, последний всегда должен являться *отправным* пунктом исследования.

Сравнение с обратимым образцом выясняет неиспользованные резервы термодинамического совершенствования машин.

Покажем, однако, что есть случаи, когда обратимый образец отсутствует и задача сводится к отысканию цикла, обеспечивающего теоретический минимум потерь от необратимости.

2. ОБРАЗЦОВЫЕ ЦИКЛЫ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ДВУМ ОСНОВНЫМ ЗАДАЧАМ ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Рассмотрим первую задачу — поддержание в теплоизолированном объекте постоянной температуры $T_о$, отличной от температуры наружной среды $T_н$.

Обычно считают, что эти условия равнозначны случаю, когда имеется только два источника тепла с постоянными температурами $T_н$ и $T_о$. Поэтому обратимым является цикл Карно, построенный в пределах между температурой среды $T_н$ и температурой объекта $T_о$.

Утверждается, что при соблюдении обратимости в таком цикле Карно суммарный рост энтропии всех тел, участвующих в процессе, будет равен нулю.

В этих рассуждениях имеется существенная нелогичность, заключающаяся в произвольном отождествлении холодильной, низкотемпературной камеры с источником тепла с бесконечной теплоемкостью и постоянной температурой $T_о$.

Если бы камера обладала бесконечной теплоемкостью и вследствие этого постоянной температурой $T_о$, то не было бы смысла в работе холодильной машины. Постоянная низкая температура в камере теоретически могла бы поддерживаться при условии применения идеальной адиабатической оболочки, но тогда также не требовалось бы применения холодильной машины.

В соответствии с исходным положением термодинамики, необратимый процесс передачи тепла из окружающей среды можно замедлить, можно, как мы дальше покажем, трансформировать, но ликвидировать или сделать его полностью обратимым невозможно.

Не существует даже идеализированной схемы поддержания низкой температуры в холодном объекте, которую можно было бы осуществить без необратимого роста энтропии системы.

При работе холодильной установки, предназначенной для камеры с постоянной температурой T_0, всегда будет иметь место существенно необратимый процесс теплопередачи от среды камеры через тепловую изоляцию. Поэтому обратимый цикл Карно, о котором было сказано вначале, не может являться образцом для выполнения первой задачи холодильной техники.

Все вышеприведенные рассуждения целиком относятся также и к случаю работы теплового насоса для поддержания в камере температуры $T' > T_н$. Работа всей системы теплового насоса будет связана с существенной необратимостью передачи тепла из камеры с температурой T' в среду с более низкой температурой $T_н$.

В обоих случаях указанный необратимый рост энтропии вызывает потерю работоспособности, равную работе, затраченной в обратимом холодильном или теплонасосном цикле. Для установки с холодопроизводительностью Q_0 независимо от вида и совершенства цикла рост энтропии и потеря работоспособности выражаются следующим образом:

$$\Delta S_{сист} = Q_0 \left(\frac{T_н - T_0}{T_н T_0} \right), \tag{1}$$

$$\Delta L = T_н \Delta S_{сист}, \tag{2}$$

т. е. $\Delta L = Q_0/\varepsilon_к$, где $\varepsilon_к$ — холодильный коэффициент Карно. Для теплового насоса с теплопроизводительностью Q получим также, что $\Delta L = Q/\varphi_к$, где $\varphi_к$ — коэффициент трансформации. Эти потери будут даже и в том случае, если все процессы цикла машины удовлетворяют условиям обратимости.

Естественно поэтому поставить вопрос о нахождении образцового цикла (или сочетания циклов), который учитывал бы тепловые взаимодействия всех без исключения тел, участвующих в процессе, т. е. также и изоляцию низкотемпературного объекта. Принципиальные изменения в постановке задачи вытекают из следующего.

Ставить вопрос следует не о схеме установки с нулевым изменением общей энтропии, а о схеме, позволяющей обеспечить теоретический минимум роста энтропии системы и соответственно требующей минимальной затраты механической энергии для поддержания в объекте постоянной температуры, отличной от температуры среды.

Решение этой задачи [1, 2] было основано на следующем.

Минимальный рост энтропии всей системы соответствует предельному случаю, когда внутри изоляционной конструкции с толщиной $x = l$ будет расположено бесконечно большое число промежуточных теплоотводов с температурами $T = T(x)$.

Каждый из них служит источником тепла для собственной обратимой холодильной машины, работающей в интервале температур этого источника тепла T_{0i} и окружающей среды $T_н$.

В этом случае суммарное изменение энтропии системы определится из выражения

$$\Delta S_0 = \Sigma Q_{0i} \left(\frac{1}{T_{0i}} - \frac{1}{T_н} \right). \tag{3}$$

Здесь Q_{0i} — холодопроизводительность i-го теплоотвода; T_{0i} — температура, соответствующая этому теплоотводу; $T_н$ — температура внешней среды.

Часть тепла q_{02} проникает через изоляцию и отводится обычным путем при низшей температуре, господствующей в теплоизолированном объекте. Соответственно этому процессу будет возникать вторая составляющая общего роста энтропии.

При упрощающих предпосылках о соблюдении закона Фурье и при постоянстве значения коэффициента теплопроводности λ приходим к выражению для общего роста энтропии системы

$$\Delta S_0 = \lambda \int_0^l \left(\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}\right)^2 dx. \tag{4}$$

Дальше, решение вариационной задачи по отысканию теоретического минимума этого выражения приводит к нахождению соответствующей функции $T = T(x)$, удовлетворяющей граничным условиям $T(0) = T_н$ и $T(l) = T_0$ и обеспечивающей минимальное значение для

$$T = T_н \exp\left(\frac{x}{l}\ln\frac{T_0}{T_н}\right). \tag{5}$$

Отсюда вытекает, что

$$(\Delta S_0)_{\min} = \frac{\lambda}{l}\ln^2\frac{T_0}{T_н}. \tag{6}$$

Применяя теорему Гюи — Стодола, находим минимальную затрату работы

$$L_{\min} = \frac{\lambda}{l} T_н \ln^2\frac{T_0}{T_н}. \tag{7}$$

При обычной системе охлаждения и обратимом цикле Карно затрата работы

$$L_m = \frac{\lambda}{l}\cdot\frac{(T_н - T_0)^2}{T_0}. \tag{8}$$

Отсюда

$$\frac{L_{\min}}{L_m} = \frac{\ln^2\frac{T_0}{T_н}}{\frac{T_н}{T_0} + \frac{T_0}{T_н} - 2}. \tag{9}$$

При

$$\frac{T_0}{T_н} \to 0 \qquad \frac{L_{\min}}{L_m} \to 0. \tag{10}$$

При

$$\frac{T_0}{T_н} \to 1 \qquad \frac{L_{\min}}{L_m} \to 1. \tag{11}$$

Естественно, что применение внутренних теплоотводов увеличивает величину потребной холодопроизводительности.

При обычной системе, когда $T = T_0$, потребная холодопроизводительность

$$q_{0m} = \frac{\lambda}{l}(T_н - T_0). \tag{12}$$

При использовании бесконечного числа промежуточных теплоотводов получаются следующие соотношения:

$$\frac{q_0}{q_{0m}} = \frac{\ln \frac{T_н}{T_0}}{1 - \frac{T_0}{T_н}}; \qquad \frac{q_0}{q_{0m}} = \ln \frac{T_н}{T_0};$$

$$\frac{q_{02}}{q_{0m}} = \frac{\ln \frac{T_н}{T_0}}{\frac{T_н}{T_0} - 1}; \qquad \frac{q_{02}}{q_{01}} = \frac{T_н}{T_0}. \tag{13}$$

Анализ этих зависимостей приводит к следующему результату, имеющему принципиальное значение.

Для достижения минимума эксергетических потерь в установке, предназначенной для поддержания постоянной низкой температуры в теплоизолированном объекте, необходимо совместное осуществление двух циклов. Одним из них является интегральный цикл Лоренца, осуществляемый в пределах температур $T_н$, T_0. Этот цикл предназначен для отвода тепла из изоляции (q_{01}) при переменных температурах.

Второй цикл, предназначенный для отвода тепла (q_{02}), проникающего в объект и отводимого при низшей температуре T_0, является циклом Карно.

На рис. 2 изображены соответствующие образцовые циклы в S — T-диаграмме.

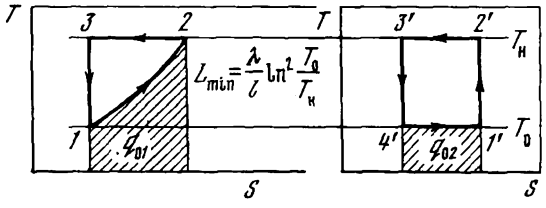


Рис. 2. Оптимальная комбинация из двух циклов для поддержания постоянной низкой температуры в теплоизолированном объекте

Можно определить те условия, при которых введение промежуточных теплоотводов приводит к существенной экономии энергии.

Из выражений (9—11) следует, что существенная экономия в затрате энергии при реализации двух циклов достигается только при достаточно низких температурах.

Приведенные выше выражения справедливы и для случая, когда в теплоизолированном объекте имеются постоянные внутренние теплопритоки. Мощность внутреннего источника тепла соответственно увеличивает требуемую холодопроизводительность цикла Карно, второй же цикл остается неизменным. Естественно, что в этом случае роль второго цикла для сокращения общей затраты работы снижается.

В связи с рассмотрением поставленной задачи для широкой области температур интересно оценить влияние зависимости коэффициента теплопроводности λ от температуры внутри объекта на полученные выше соотношения.

Для большинства изоляционных материалов (пенопласты, вакуумпорошковая изоляция, газонаполненная и др.) коэффициент теплопроводности можно в приближенных расчетах представить при помощи функции $\lambda(T) = aT$. Коэффициент a зависит от рода материала.

Анализ, проведенный в работе [2], показал, что эффективность рассматриваемого выше способа уменьшения эксергетических потерь определяется только граничными температурами и функциональной зависимостью $\lambda(T)$. Если последняя определяется выражением $\lambda(T) = aT$, то

удельные тепловые потоки на граничных поверхностях должны быть пропорциональны $T^{3/2}$.

Величина коэффициента a не входит в выражение, определяющее эксергетический эффект введения внутренних теплоотводов.

Рассмотрение этой величины в широком диапазоне температур показало, что при температурах кипения водорода эксергетический эффект от применения внутренних теплоотводов в изоляции может быть весьма значительным, сокращая расход энергии примерно в три раза по сравнению с обычным методом.

Для области умеренного охлаждения ($T_0 = 180°$ К), и особенно для случая с внутренними источниками тепла, использование указанного метода дает очень небольшой теоретический выигрыш, и поэтому для этой области практически целесообразным является метод отвода всего тепла при низшей температуре T_0 в изолированном объекте.

Использование бесконечного числа теплоотводов было необходимо для теоретической оценки предельных возможностей сокращения потерь эксергии.

Практический интерес представляет рассмотрение вопроса о применении ограниченного числа теплоотводов в изоляционной конструкции, например, в виде теплоотводящих панелей.

Аналитическое решение указанной задачи для одного теплоотвода, выполненное Чейляхом [3], приводит к интересному выводу о том, что при заданных значениях температуры наружной среды $T_н$ и низшей (в камере) T_{02} минимум приращения энтропии системы отвечает случаю, когда единственный теплоотвод в изоляции находится при среднегеометрической температуре — $T_{01} = \sqrt{T_н \cdot T_{02}}$. При этом оптимальное место размещения теплоотвода находится точно посредине толщины изоляции.

Как в предыдущей задаче с бесконечным числом теплоотводов, теоретически определяются значения q_{01}, q_{02} и общая затрата работы.

Анализ этих зависимостей показывает, что при умеренно низких температурах ($T_{02}/T_н > 0{,}8$) бóльшая часть тепла, порядка 90—95%, должна отводиться непосредственно из камеры при низшей температуре T_{02}. Важно также, что во всем диапазоне изменения отношения $T_{02}/T_н$ теоретический выигрыш в затрате энергии при применении одного теплоотвода составляет не менее 75% от максимально возможного при использовании бесконечно большого их числа.

Даже в области весьма низких температур система с одним теплоотводом обладает высокой степенью термодинамического совершенства — порядка 0,9. Это создает благоприятные условия для практического применения метода внутренних теплоотводов.

Для рассмотренного частного случая образцом является совокупность двух идеальных циклов Карно, осуществляемых в температурных пределах (T_{01}, $T_н$) и (T_{02}, $T_н$) для отвода, соответственно, количеств тепла q_{01} и q_{02}.

Технико-экономические расчеты показывают, что при переходе к действительным условиям, когда сопоставлению подлежат реальные паровые холодильные машины, предназначенные для поддержания постоянной температуры T_{02}, выигрыш в затрате работы может быть весьма существенным, особенно для систем, у которых $T_{02} < 170°$ К.

Перейдем теперь к рассмотрению второй задачи холодильной техники, связанной с понижением температуры тел.

В данном случае можно обосновать существование обратимого образцового цикла, в результате выполнения которого суммарный рост энтропии равен нулю.

Цикл формируется из условия термического равновесия в процессах охлаждения, когда осуществляется тепловой контакт между рабочим

телом и охлаждаемой средой и равновесным изотермическим процессом отвода тепла в окружающую среду.

На рис. 3 циклы *1* и *1′* являются обратимыми для случаев, когда осуществляется охлаждение тел от температуры среды $T_н$ до низшей T_0. Цикл *2* на том же рисунке отвечает важному случаю, когда процесс отвода тепла в среду осуществляется необратимо в связи с ограниченным расходом охлаждающей воды или воздуха и ограниченной поверхностью теплообмена. Таким образом, цикл *2* является одним из примеров теоретического цикла для второй задачи холодильной техники.

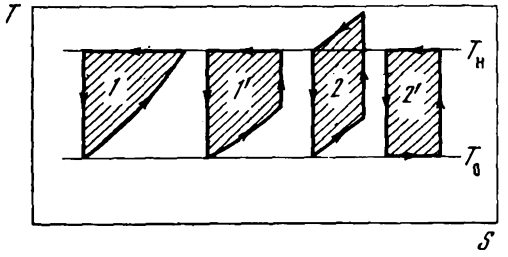


Рис. 3. Обратимые и теоретические циклы охлаждения тел

1, 1′ — обратимые циклы охлаждения;
2 — теоретический цикл Лоренца;
2′ — теоретический цикл Карно

Применение цикла Карно *2′*, построенного в интервале температур $T_н$ и T_0, привело бы к значительному перерасходу энергии в сравнении с минимальным, отвечающим обратимому циклу *1*.

Отношение холодильных коэффициентов теоретического цикла Карно $\varepsilon_к$ и обратимого цикла Лоренца ε_l при $q_0 = \text{idem}$ определяется отношением

$$\frac{\varepsilon_к}{\varepsilon_l} = \frac{\tau}{1-\tau}\left(\frac{\ln \tau^{-1}}{1-\tau} - 1\right), \text{ где } \tau = \frac{T_1}{T_2}. \qquad (14)$$

Очевидно, что при $\tau \to 1$ $\lim \frac{\varepsilon_к}{\varepsilon_l} \to \frac{1}{2}$, при $\tau \to 0$ $\lim \frac{\varepsilon_к}{\varepsilon_l} = 0$.

Таким образом, при охлаждении тел в процессах с постоянной теплоемкостью эффективность «треугольного» цикла всегда больше чем вдвое превосходит цикл Карно. Проведенный анализ показывает, что в обоих случаях, соответствующих двум основным задачам холодильной техники поддержания постоянной низкой температуры и охлаждения тел, образцовыми являются циклы Лоренца.

3. АНАЛИЗ РЕАЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАТНЫХ ЦИКЛОВ

Выше уже было отмечено, что теоретические (эталонные) циклы являются промежуточным звеном между обратимыми или обеспечивающими минимум роста энтропии и действительно реализуемыми на практике. Эти циклы являются некоторой идеализацией реальных процессов действующих машин (цикл Дизеля, Тринклера, Ренкина, теоретический цикл паровой холодильной машины и т. д.).

Нередко, однако, новые эталонные циклы выдвигаются для рассмотрения в качестве предложений, сулящих определенные технические преимущества.

В последнем случае чрезвычайно важной является общая оценка теоретических циклов для предвидения изменяемости их эффективности при реализации.

Хорошо известно, что часто образцовый цикл при реализации настолько ухудшает свои показатели, что лучшими оказываются другие циклы с более низкой теоретической эффективностью, но мало изменяющейся при реализации.

Общую степень термодинамического совершенства η обратимого цикла можно выразить через холодильные коэффициенты обратимого, теоретического и действительного циклов:

$$\eta = \left(\frac{\varepsilon_т}{\varepsilon_{обр}}\right)\left(\frac{\varepsilon_д}{\varepsilon_т}\right). \qquad (15)$$

Первый сомножитель обычно имеет достаточно высокое значение и во всяком случае легко определяется термодинамическим расчетом. Второй сомножитель, т. е. $(\varepsilon_д/\varepsilon_т)$, гораздо труднее определить расчетным путем из-за необходимости введения эмпирических коэффициентов; он определяет то, что можно было бы назвать «устойчивостью» теоретических показателей цикла. Во многих случаях этот показатель является решающим при оценке целесообразности реализации предлагаемого цикла. В качестве основного показателя такого рода «устойчивости» обратных теоретических циклов применяется критерий X, равный отношению теоретической работы расширения в детандере $L_д$ к теоретической работе сжатия в компрессоре $L_к$ [4].

Действительно, для любого цикла при $q_0 = \text{idem}$ можно записать соотношения:

$$\varepsilon_т = \frac{q_0}{L_к - L_д}, \qquad \varepsilon_д = \frac{q_0}{\frac{L_к}{\alpha_к} - L_д\alpha_д}.$$

Здесь $\alpha_к$ и $\alpha_д$ — коэффициенты, учитывающие отклонение реальной работы компрессора и детандера от их теоретических значений при условии $q_0 = \text{idem}$. Обозначая через $X = L_д/L_к$, получим

$$\frac{\varepsilon_д}{\varepsilon_т} = \frac{1 - X}{\frac{1}{\alpha_к} - X\alpha_д}. \qquad (16)$$

Очевидно теперь, что в тех теоретических циклах, где $X \to 1$, отношение $\varepsilon_д/\varepsilon_т \to 0$; при $X \to 0$ «устойчивость» теоретического цикла повышается и зависит только от величины $\alpha_к$, приближаясь к ней как к пределу. (Заметим, что подобное же рассуждение можно привести и для прямых циклов, взяв в качестве критерия устойчивости отношение работы сжатия к работе расширения.)

Применение критерия X для предварительной оценки теоретических циклов является полезным, но не полным.

Современный обобщенный теоретический цикл включает не только процессы внутренней регенерации механической энергии, но также и развитые процессы регенерации тепла. В этих условиях «устойчивость» теоретического цикла в общем случае зависит от величины внутренних эксергетических потоков, которые часто превышают или соизмеримы с величиной вводимой в цикл внешней эксергии в виде механической энергии или эксергии тепла [5].

Величина X по существу определяет только «регенерацию работы». Чем ближе X к 1, тем большие потоки механической энергии участвуют в цикле и тем значительнее потери, снижающие действительный холодильный коэффициент.

Применение регенерации тепла является одним из основных средств для снижения регенерации механической энергии в цикле.

Однако частичная замена механической регенерации тепловой, в свою очередь, связана с потерями эксергии в процессах регенерации тепла, которые могут быть весьма значительными. Эксергия потоков тепла, вовлеченных в процессы регенерации, также в принципе может превышать величину внешней эксергии, вводимой в цикл, т. е. «эксергетического

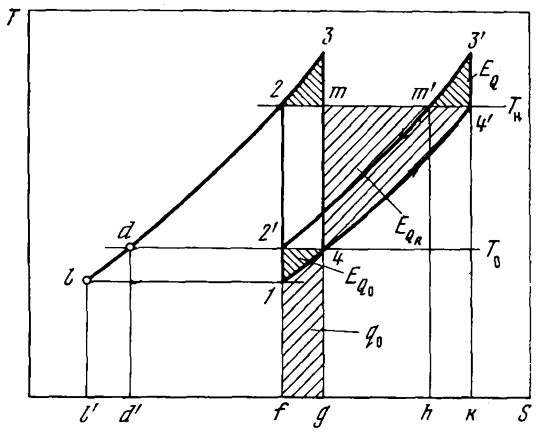


Рис. 4. Эксергетические потоки в циклах воздушной холодильной машины

заряда» цикла. Если «эксергетический заряд» теоретического цикла мал в сравнении с теоретическими величинами потоков эксергии в регенеративных процессах, то потери в этих процессах неизбежно приведут к резкому снижению действительного холодильного коэффициента, даже при высоких значениях эксергетических к. п. д. процессов.

В качестве примера, поясняющего вопросы, связанные с потоками эксергии, рассмотрим теоретический цикл воздушной регенеративной холодильной машины, изображенный на рис. 4.

Обычный 1—2—3—4— и регенеративный 1—2′—3′—4′— циклы имеют одинаковый теоретический холодильный коэффициент, однако в регенеративном цикле резко снижена регенерация работы путем введения регенерации тепла в процессах $2m$ и $44'$.

На рис. 4 площади $f14g$ и $hm'3'K$ изображают работы детандера и компрессора в регенеративном цикле. Площади $e'e21$ и $d'd34$ показывают те же величины, но в нерегенеративном цикле.

Введение регенерации тепла приводит к возникновению новых потоков эксергии E_{Q_R}, которые изображены на рисунке площадью $4m4'$ и равной ей площадью $2'2m'$. На том же рисунке площадь $12m4$— эксергия полученного холода E_{Q_0} и площадь $4'3'm'$ — эксергия тепла E_Q, отводимого в среду при температуре $T_н$.

«Эксергетический заряд» циклов одинаков в обоих случаях и равен разности работ компрессора и детандера.

Если предположить, что эксергетические эффективности всех процессов будут близки к их значениям в теоретическом цикле, то общий эксергетический к.п. д. такого переходного действительного цикла можно представить в следующем виде:

$$\eta = 1 - \frac{L_к(1-\eta_к) + L_д(1-\eta_д) + E_{Q_R}(1-\eta_к) + E_{Q_0}(1-\eta_{Q_0}) + E_Q(1-\eta_Q)}{L_к - L_д}. \quad (17)$$

Здесь $L_к$ и $L_д$ — действительные работы компримирования и детандирования, близкие к их значениям в теоретическом цикле. Все к. п. д., стоящие в скобках,— эксергетические, т. е. определены по отношению отводимой эксергии к вводимой в данном процессе. E_{Q_R}, E_{Q_0}, E_Q — эксергии теплоты регенерации, холода и тепла, отводимого в среду. Величина $L_к - L_д$ представляет собой «эксергетический заряд» цикла.

В обобщенном обратном цикле характерны следующие отношения:

$$\frac{L_к}{E} \geqslant 1; \quad \frac{L_д}{E} \leqslant 1; \quad \frac{EQ_R}{E} \gtrless 1; \quad \frac{EQ_0}{E} \leqslant 1; \quad \frac{E_Q}{E} < 1.$$

Очевидно, что даже при высоких значениях к. п. д. могут резко снизить величину η прежде всего те процессы, в которых отношение $\frac{E_i}{E} > 1$.

Рассмотренный ранее критерий X связан с величиной η также через значения E_i/E.

Очевидно $L_к/E = 1/(1-X)$ и $L_д/E = X/(1-X)$, поэтому при $X \to 1$ рассмотренные отношения E_i/E неограниченно увеличиваются. Это приводит к неизбежному резкому снижению действительного к. п. д. в сравнении с теоретическим. Выражение (17) показывает, что таким же образом реагирует на увеличение X и величина E_{Q_R}/E, так как увеличение X означает снижение «эксергетического заряда» цикла E.

Можно сделать общее заключение о том, что устойчивость цикла возрастает при увеличении его эксергетического заряда и при снижении относительных величин эксергетических потоков в регенеративных механических и тепловых процессах.

Возращаясь к примеру воздушной машины, можно увидеть, что полезный эффект от введения регенерации тепла в основном заключается в том, что внутренние эксергетические потоки уменьшаются без снижения «эксергетического заряда» цикла.

В холодильной технике известны нерегенеративные теоретические циклы, в которых $X = 0$ (например, цикл паровой холодильной машины с дросселированием жидкости).

Согласно изложенному такие теоретические циклы при реализации обладают высокой «устойчивостью» эффективности, определенной расчетом.

Приведенные выше рассуждения в принципе справедливы и для любых теоретических циклов, в том числе и для тех, в которых холод получается за счет использования вводимой в цикл эксергии тепла (абсорбционные, пароэжекторные и другие типы машин). Очевидно, $\eta = f(\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_i)$. Величины E_i/E в любом цикле приближенно равны значению $(\partial\eta/\partial\eta_i)$, где η — общий эксергетический к. п. д. цикла, а η_i — частные эксергетические к. п. д. отдельных его процессов. Таким образом, величины E_i/E характеризуют влияние отдельных процессов в цикле на его общую действительную эффективность.

4. О СВЯЗИ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИХ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОБРАТНЫХ ЦИКЛОВ

Теоретические и действительные циклы холодильных машин заметно меняются в связи с эволюцией стоимости электроэнергии, охлаждающей воды, других эксплуатационных затрат. Известно, например, что стоимость электроэнергии с каждым годом снижается, а воды — возрастает. Это стимулирует разработку и применение новых циклов, в которых допускаются несколько повышенные потери от необратимости, но достигается сокращение затрат на охлаждение. В частности, именно этим объясняется все более широкое применение воздушного охлаждения в холодильной технике, безусловно влияющего на выбор теоретического образца.

Очевидно, что чисто термодинамические соображения не могут оказать существенную помощь в выборе оптимального цикла, если они не будут связаны с общим технико-экономическим анализом.

На рис. 5 представлена принципиальная схематическая совмещенная диаграмма стоимости эксергетических потерь и экономических затрат в холодильной установке. Стоимость вводимой эксергии — C_1. На выходе — полезный эффект показан в виде стоимости полученной эксергии холода C_2.

В каждой установке имеются, кроме C_1, также и стоимостные вложения, связанные с капитальными затратами и эксплуатацией (Σ (К + Э$_i$)). Оценку всей установки целесообразно производить с помощью коэффи-

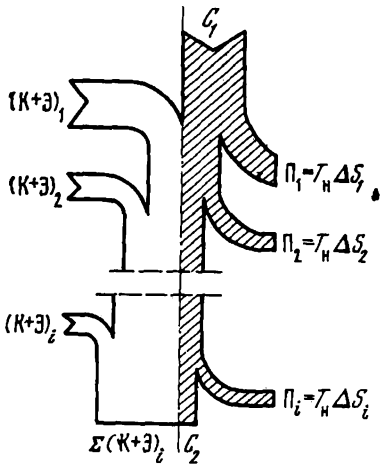


Рис. 5. Схематическая совмещенная диаграмма капитальных и эксплуатационных затрат стоимости эксергии

циента ее технико-экономического совершенства

$$\varphi = \frac{C_2}{C_1 + \Sigma\,(К + Э)_i} = \frac{\eta}{1 + \sum \frac{(К + Э)_i}{C_i}}. \quad (18)$$

Очевидно, что $\varphi < \eta$. Коэффициент φ связывает степень эксергетического совершенства η с технико-экономическими затратами и может служить хорошей основой для сопоставления циклов и для решения вопросов их оптимизации.

Выше уже отмечалось, что снижение «эксергетического заряда» цикла ведет к неустойчивости эффективности и резко снижает значение η. С другой стороны, снижение эксергетического заряда практически всегда также означает увеличение $\sum \frac{(К + Э)_i}{C_1}$, поэтому относительная величина «эксергетического заряда» в теоретическом цикле во многом также предопределяет и достижимые значения коэффициента φ.

Проведенное нами совместно с Мельцером Минкусом и Шнайдом [6] исследование средних значений коэффициента φ современных холодильных установок для области умеренного охлаждения показало его зависимость от типа установки и температурных границ получаемого холодильного эффекта.

Для поршневых паровых компрессионных и абсорбционных машин коэффициент φ колеблется в пределах от 0,02 до 0,147. (В настоящее время подобные расчеты могут быть сделаны только весьма ориентировочно.)

Представляется весьма целесообразным дальнейшее развитие методов, сочетающих термодинамические и технико-экономические показатели прямых и обратных циклов. Они могут дать исследователям и проектировщикам важный инструмент для оценки циклов на ранней стадии рассмотрения новых схем в холодильной технике.

Литература

1. *Г. А. Вихорев, Л. З. Мельцер, В. Т. Чейлях, И. М. Шнайд.* Холодильная техника, 1966, № 1.
2. *В. С. Мартыновский, Л. З. Мельцер, И. М. Шнайд.* Изв. высш. учебных завед. Энергетика, 1966, № 10.
3. *В. Т. Чейлях.* Термодинамический анализ систем с внутренним теплоотводом в изоляционной конструкции (Доклад на Всесоюзной конференции по термодинамике). Л., 1968.
4. *В. С. Мартыновский.* Термодинамические характеристики циклов тепловых и холодильных машин. М., Госэнергоиздат, 1952.
5. *Мельцер Л. З.* Холодильная техника и технология, 1968, № 1.
6. *В. С. Мартыновский, Л. З. Мельцер, Б. А. Минкус, И. М. Шнайд.* Некоторые проблемы сочетания эксергетического анализа с технико-экономическим. (Доклад на Всесоюзной конференции по термодинамике). Л., 1968.

Н. Н. КОШКИН, В. И. ПЕКАРЕВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦИКЛА ПРИ СЖАТИИ ПАРА ПО ПОГРАНИЧНОЙ ЛИНИИ

При широком развитии холодильной техники увеличение энергетической эффективности холодильных машин приобретает все большее значение.

Для решения вопроса о целесообразности применения новых конструкций машин необходима прежде всего оценка их теоретического цикла [1—3].

Рассматриваемый цикл, независимо от типа компрессора, предусматривает впрыскивание жидкости, отбираемой из конденсатора для отнятия тепла перегрева так, чтобы процесс сжатия протекал по правой пограничной линии. Проведение такого процесса требует некоторых конструктивных усложнений машины, поэтому необходимо знать, окупятся ли эти усложнения полученными экономическими выгодами.

Цикл с впрыскиванием жидкости предложен сравнительно давно [4], но до настоящего времени не была дана методика расчета, позволяющая, хотя бы с достаточной для практики точностью, оценить энергетическую эффективность этого цикла.

На рис. 1 показана принципиальная схема машины и изображен цикл работы машины в S — T-диаграмме.

Если полагать, что через испаритель проходит 1 *кг* пара, то для отнятия тепла перегрева через дроссельное устройство D_1 должно пройти некоторое количество рабочего вещества y *кг*; таким образом, на 1 *кг* рабочего вещества в испарителе в конденсаторе должно конденсироваться $1 + y$ *кг* рабочего вещества. При этом в компрессоре в процессе сжатия количество рабочего вещества возрастет от 1 до $1 + y$ *кг*.

Исходя из сказанного выше можно составить уравнение, которое позволит определить необходимое для впрыскивания количество рабочего вещества y, а именно:

$$(1 + y)\, c''_x dt_y = q_y dy, \tag{1}$$

где c''_x — теплоемкость сухого насыщенного пара (c''_x принято положительной); q_y — удельная холодопроизводительность (разность энтальпии сухого насыщенного пара при температуре t_y и энтальпии жидкости в состоянии, определяемом на диаграмме точкой 4).

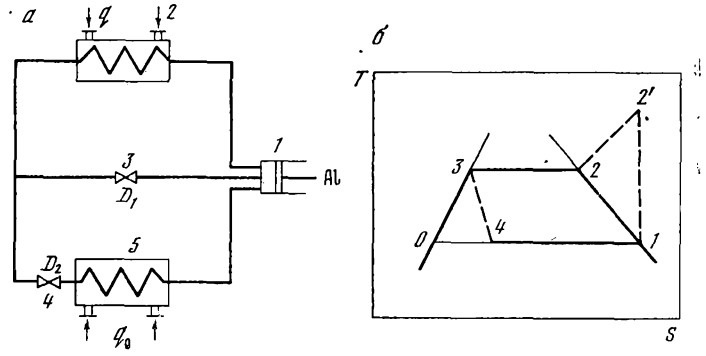


Рис. 1. Схема холодильной машины (*а*) и цикл в диаграмме S — T (*б*)

1 — компрессор; *2* — конденсатор; *3* — регулирующее устройство; *4* — регулирующий вентиль; *5* — испаритель

Тогда

$$q_y = i''_y - i_н. \tag{2}$$

Энтальпия сухого насыщенного пара i''_y может быть представлена в зависимости от t_y уравнением

$$i''_y = i_0 + c'_x (t_y - t_0) + r_y, \tag{3}$$

где c'_x — среднее значение теплоемкости кипящей жидкости (на участке $0 \div 3$ рис. 1); i_0 — значение энтальпии кипящей жидкости при t_0; r_y — теплота парообразования при t_y.

В общих курсах термодинамики [1] приводятся эмпирические уравнения, которые с достаточной для практики точностью выражают зависимость теплоты парообразования от температуры, например, в виде полинома

$$r = a + bt + ct^2, \tag{4}$$

и тогда

$$q_y = i_0 + c'_x (t_y - t_0) + a + bt_y + ct_y^2 - i_4 =$$
$$= a - (i_4 - i_0) - c'_x t_0 + (c'_x + b) t_y + ct_y^2. \tag{5}$$

Обозначая известные величины

$$a - (i_4 - i_0) - c'_x t_0 = M, \qquad (c'_x + b) = A, \tag{6}$$

получим

$$q_y = M + At_y + ct_y^2. \tag{7}$$

Подставляя значение, полученное для q_y, в исходное уравнение (1), будем иметь

$$(1 + y) c''_x dt_y = (M + At_y + ct_y^2)\, dy$$

или

$$\frac{dy}{c''_x (1 + y)} = \frac{dt_y}{M + At_y + ct_y^2}, \qquad \frac{1}{c''_x} \int_0^y \frac{dy}{1 + y} = \int_{t_0}^{t} \frac{dt_y}{M + At_y + ct_y^2}.$$

После интегрирования получим:

$$\frac{1}{c''_x} \ln (1 + y) = \frac{2}{\sqrt{4Mc - A^2}} \left[\operatorname{arctg} \frac{2ct + A}{\sqrt{4Mc - A^2}} - \right.$$

$$\left. - \operatorname{arctg} \frac{2ct_0 + A}{\sqrt{4Mc - A^2}} \right] \text{ при } A^2 < 4Mc; \tag{8}$$

$$\frac{1}{c''_x} \ln (1 + y) = \frac{1}{\sqrt{A^2 - 4Mc}} \left[\ln \frac{2ct + A - \sqrt{A^2 - 4Mc}}{2ct + A + \sqrt{A^2 - 4Mc}} - \right.$$

$$\left. - \ln \frac{2ct_0 + A - \sqrt{A^2 - 4Mc}}{2ct_0 + A + \sqrt{A^2 - 4Mc}} \right] \text{ при } A^2 > 4Mc. \tag{9}$$

Очевидно, что если изменить верхние пределы интегрирования, то можно получить соответствующие значения на любом участке процесса *1—2* (рис. 1).

Ниже приведены результаты расчетов, проведенных по уравнению (9) для различных тел:

Рабочее тело	NH_3	Ф-11	Ф-12	Ф-22
$1 + y$	1,127	1,04	1,035	1,08

Для определения эффективности цикла со сжатием пара по правой пограничной линии (цикл *1—2—3—4*), сравним его с циклом *1—2′—3—4* с адиабатным сжатием в компрессоре. Для определения работы в цикле *1—2—3—4* воспользуемся формулой, вытекающей из теплового баланса:

$$Al = (1 + y)(i_2 - i_3) - (i_1 - i_4). \tag{10}$$

Работа в цикле с адиабатным сжатием

$$Al_a = i_{2'} - i_1. \tag{11}$$

Холодильный коэффициент циклов определяется по формуле

$$\varepsilon = Q_0/Al. \tag{12}$$

Меняя верхние пределы интегрирования в интервале температур от −20 до +20° С, получим несколько значений для $1 + y$ и для холодильного коэффициента. На рис. 2 показаны изменения отношений $\varepsilon_\partial/\varepsilon_a$ в зависимости от величины $(1 + y)$; ε_a — холодильный коэффициент с впрыскиванием жидкости; ε_a — холодильный коэффициент цикла с адиабатным сжатием в компрессоре.

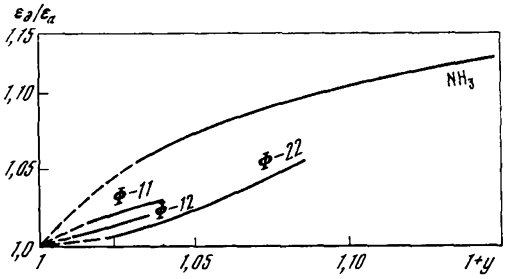


Рис. 2. Эффективность цикла в зависимости от количества впрыскиваемой жидкости

Приведенные расчеты показали, что цикл со сжатием рабочего тела по правой пограничной линии эффективен не для всех рабочих тел. Эффективность такого цикла может характеризоваться безразмерной величиной (рис. 1):

$$\frac{\Delta i_{\text{пер}}}{r} = \frac{i_{2'} - i_2}{r}, \qquad \frac{i_{2'} - i_2}{r} = \frac{c_p (T_{2'} - T_2)}{r}, \tag{13}$$

где c_p — теплоемкость в изобарном процессе. Используя соотношение (1), получим,

$$c_p \ln \frac{T_{2'}}{T_2} = c''_x \ln \frac{T}{T_0}, \qquad \left(\frac{T_{2'}}{T_2}\right)^{c_p} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{c''_x}, \qquad T_2 = T\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c''_x/c_p}.$$

Подставляя полученное значение в уравнение (13), будем иметь

$$\frac{i_{2'} - i_2}{r} = \frac{c_p T\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c''_x/c_p} - 1\right]}{r}.$$

Таким образом, величина, от которой зависит эффективность цикла с впрыскиванием, будет иметь вид

$$\frac{c_p T\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c''_x/c_p} - 1\right]}{r}. \tag{14}$$

В таблице приведены результаты расчета эффективности цикла со сжатием по правой пограничной линии.

	Рабочее тело			
	NH_3	Ф-11	Ф-12	Ф-22
$1+y$	1,127	1,04	1,035	1,08
$\frac{c_p\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)c''_x/c_p-1\right]}{r}$	0,148	0,047	0,037	0,086
$\frac{\varepsilon_\partial}{\varepsilon_a}$	1,125	1,03	1,02	1,055

В заключение можно сказать, что для таких рабочих тел, как Ф-11, Ф-12, Ф-22, которые имеют малые значения параметра $\frac{c_pT\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)c''_x/c_p-1\right]}{r}$ (порядка 0,037 ÷ 0,086), энергетический эффект цикла со сжатием по правой пограничной линии невелик. Он равен приблизительно 2—5%. Но для рабочих тел с относительно большим значением этого параметра (порядка 0,15) эффект достигает существенной величины. Для аммиака, например, он равен 12,5%. Поэтому рассмотренный цикл может иметь практическое значение.

Приведенные уравнения могут быть положены в основу расчета устройств для вспрыскивания жидкости в цилиндр компрессора.

Литература

1. *М. П. Вукалович, И. И. Новиков.* Техническая термодинамика. М.— Л., Госэнергоиздат, 1952.
2. *И. И. Левин.* Холодильные машины. М., Пищепромиздат, 1939.
3. Холодильная техника. Энциклопедический справочник, т. 1, Госторгиздат, 1960.
4. Vito Ciambalvo. Considerations sur un nouveau cycle frigorifique.— Bull. Internat. Renseignements Frigorifiques, № 6, 1933.

А. Г. ТКАЧЕВ, В. Т. ПЛОТНИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОПРЕСНЕНИЯ ВОД С ПОМОЩЬЮ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

В настоящее время большое внимание уделяется опреснению воды с помощью компрессионных холодильных машин.

Принципиальная схема опреснительной установки, работающей по рассматриваемому методу, представлена на рис. 1.

При опреснении воды по указанной схеме исходная соленая вода после деаэрации, охлаждения в рекуперативных теплообменниках и смешения с циркуляционным раствором подается в кристаллизатор, где в результате отвода тепла кипящим холодильным агентом, находящимся в непосредственном контакте с раствором, образуется лед или кристаллогидрат.

В сепараторе кристаллы отделяются от маточного раствора и промываются пресной водой, подаваемой из разделителя холодильного агента

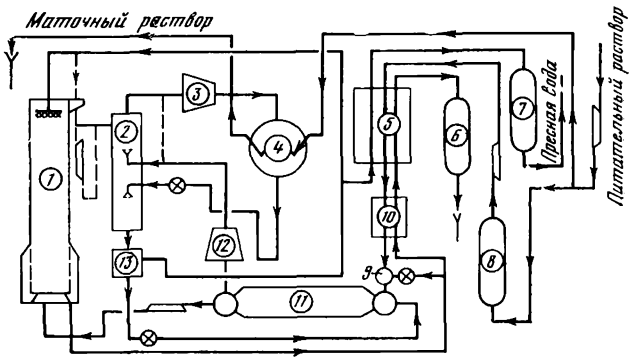


Рис. 1. Принципиальная схема опреснительной установки, работающей по методам вымораживания и кристаллогидратному

1 — сепаратор; *2* — конденсатор — плавитель; *3*, *12* — компрессоры; *4* — конденсатор; *5*, *10* — главный и вспомогательный рекуперативные теплообменники; *6*, *7*, *8* — дегазаторы; *9* — смеситель; *11* — кристаллизатор; *13* — разделитель холодного агента и воды

и пресной воды. В бесповерхностном конденсаторе-плавителе кристаллы плавятся, конденсируя пары холодильного агента, отсасываемые компрессором низкой ступени из кристаллизатора.

Из разделителя пресная вода подается потребителю, а холодильный агент дросселируется в кристаллизатор. Часть паров холодильного агента, не сконденсированного в плавителе, перекачивается компрессором высокой ступени в конденсатор и после дросселирования возвращается в плавитель.

Схемой предусмотрены рекуперативный теплообмен, а также подача маточного раствора в конденсатор для уменьшения потерь холода, дегазация до и после опреснения и возможность сепарации кристаллов при давлениях, равных давлению в плавителе или кристаллизаторе. В последнем случае отмытые кристаллы отводятся от сепаратора к плавителю в потоке пресной воды с помощью насоса (на схеме показано пунктиром).

Термодинамическая и технико-экономическая эффективность рассматриваемых опреснительных установок в сравнении с дистилляцией связана как с малой теплотой плавления льда или кристаллогидрата в сравнении с теплотой парообразования, так и с небольшими отклонениями температуры в основных элементах схемы от температуры окружающей среды.

Непосредственный контакт рабочих сред в основных теплообменных аппаратах приводит к дополнительному увеличению эффективности опреснения.

На рис. 2 приведены технико-экономические показатели различных опреснительных установок по литературным данным [1]: из него видно, что ориентировочный экономически целесообразный диапазон применения рассматриваемых установок при солености исходной воды в 35% составляет 230 ÷ 23000 *м³/сутки*.

При расчете термодинамической эффективности различных схем опреснения степень совершенства установки определяется сравнением дей-

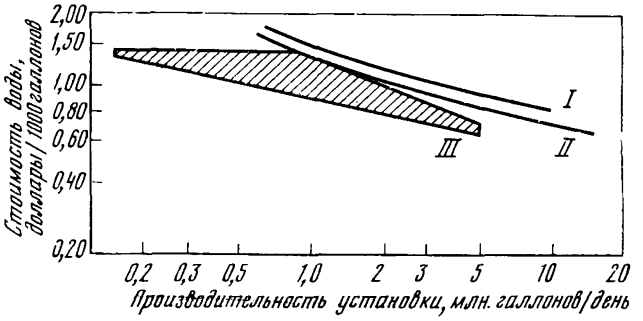


Рис. 2. Себестоимость различных методов опреснения в зависимости от производительности при солености исходной воды в 35% для одноцелевых установок

I — дистилляция в вертикальных трубах; *II* — многоступенчатое мгновенное вскипание *III* — вымораживание с применением в качестве холодильного агрегата воды и различных углеводородов

ствительных затрат энергии с затратами обратимого процесса. Очевидно, что такая минимальная работа соответствует обратимому изотермическому разделению при температуре исходного источника и не зависит от метода опреснения.

На основании принципа Гюи — Стодола минимальная работа идеального разделения при температуре источника исходной воды выражается через возрастание энтропии растворов в процессе разделения

$$\Delta E_{\min} = T_0 \Delta S_0, \tag{1}$$

где T_0 — температура источника воды, °К.

Возрастание энтропии при изобарно-изотермическом разделении реального раствора определится изменением активности растворителя и растворенного вещества [2]:

$$\Delta S_0 = R\left\{\sum_i n_i \left[(1-\xi_i)\ln a_{b_i} + \xi_i \ln a_{c_i}\right] - n_j\left[(1-\xi_j)\ln a_{в_j} + \xi_j \ln a_{c_j}\right]\right\}, \tag{2}$$

где R — универсальная газовая постоянная; n — число молей; i, j — конечные и исходные продукты; ξ—мольная концентрация; $a_в$, a_c — активности воды и солей в растворе при температуре разделения.

Для дифференциального процесса выделения из раствора чистой воды, уравнение (2) примет вид [2]:

$$dS_0 = -R \ln a_в dn. \tag{3}$$

Активность солей в растворе однозначно определяется по активности растворителя с помощью уравнения Гиббса — Дюгема. Таким образом, для расчета минимальной работы опреснения необходимы только данные о зависимости активности растворителя от концентрации при различных температурах.

Для вод открытых морей и океана нами были рассчитаны значения активности воды в растворах различных концентраций и температур. Облегчающим обстоятельством при этом явилось постоянство количественных соотношений главных ионов вод океана и открытых морей, не зависящее от абсолютной концентрации солей. Ионная композиция солевого раствора соответствовала «стандартной» морской воде [3].

Активность воды на криоскопической кривой определялась по криоскопическому методу Льюиса, уточненному авторами [4]. При этом были рассмотрены наиболее достоверные экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости льда [5—7]. Окончательно для расчетов были использованы экспериментальные данные [6] в обработке Мухачева [7]:

$$c_л = 0{,}5037 + 1{,}7662 \cdot 10^{-3} t \ ккал/кг \cdot град, \tag{4}$$

где $c_л$ — теплоемкость льда; t — температура, °С.

Опытные значения теплоемкостей переохлажденной воды были найдены только в работах Барнеса и Кука [5]. Учитывая состояние экспериментальной техники во время исследований указанных авторов, производилась дополнительная корреляция опытных данных с использованием экспериментальных исследований Вукаловича [8] и Осборна [9] по теплоемкости насыщенной воды при положительных температурах. В результате обработки получено уравнение

$$c_в = 1{,}007508 - 7{,}90396 \cdot 10^{-4} t + 1{,}803955 \cdot 10^{-5} t^2 \ (ккал/кг \cdot град), \tag{5}$$

где $c_в$ — теплоемкость воды на линии насыщения.

Условия замерзания океанических вод различных концентраций заимствовались из экспериментальных исследований Томпсона и Нельсона [10].

Активность воды при температурах, отличных от криоскопических, определялась по давлениям насыщенных паров над раствором океанических вод различных концентраций [11—14] по уравнению

$$\ln a_в = \ln \frac{P}{P_0} + \frac{1}{RT} \int_{P_0}^{P} \Delta v dP, \quad (6)$$

где P — давление насыщенных паров над раствором при температуре T; P_0 — давление насыщенных паров над чистой водой при той же температуре; Δv — разность удельных объемов реального и идеального газов при температуре T.

Так как давление паров воды над солевыми растворами при низких температурах крайне мало, то достаточная точность может быть получена расчетом активности по отношению давлений. Дальнейшее уточнение производилось с использованием уравнения состояния паров воды. При этом вириальный коэффициент уравнения состояния определялся по достаточно простому уравнению, хорошо обобщающему экспериментальные данные [2] при рассматриваемых условиях:

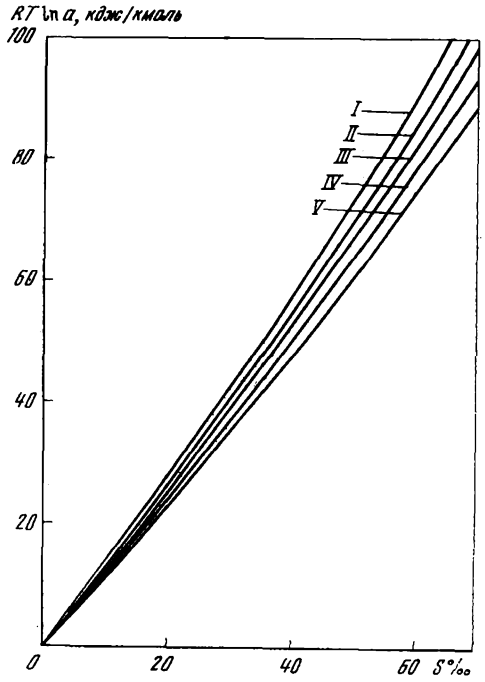


Рис. 3. Зависимость минимальной работы опреснения при бесконечно большой прокачке от солености и температуры океанических вод

I — 40° С; *II* — 30° С; *III* — 20° С; *IV* — 10° С; *V* — 0° С

$$B = \Delta v = (1 - 26{,}3\,(373{,}1/T)^{10/3})\ м^3/кг. \quad (7)$$

Стандартизация активности в расчетах производилась по чистому компоненту при температуре раствора.

При рассмотрении минимальной работы опреснения целесообразно рассмотреть несколько теоретических циклов.

Первым из этих циклов является выделение 1 *моля* чистой воды из бесконечно большого количества исходной воды при ее температуре. В этом случае минимальная работа разделения определится выражением

$$E^{\infty}_{\min} = - RT_0 \ln a_в. \quad (8)$$

Такая работа обратимого разделения, зависящая только от температуры и солености исходного источника, была подсчитана различными авторами [2, 15] как для растворов NaCl, так и для морской воды, но в весьма ограниченном диапазоне соленостей и температур.

По полученным значениям активности воды нами рассчитаны величины минимальной работы опреснения океанических вод в широком интервале температур и концентраций при бесконечно большой прокачке раствора (рис. 3).

Необходимо отметить, что условию бесконечно большой прокачки исходного потока соответствует бесконечно большая затрата работы в реальных опреснительных установках.

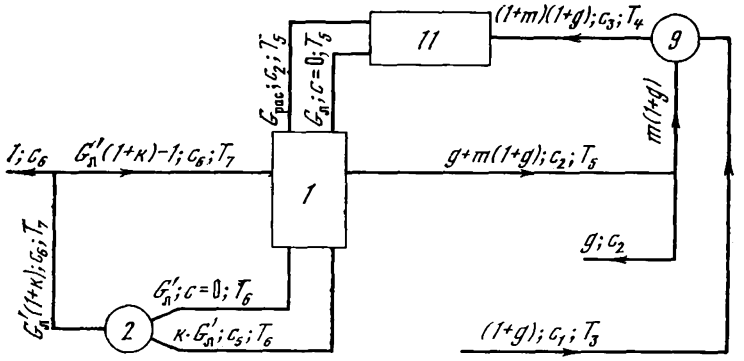


Рис. 4. Схема потоков водных растворов и твердой фазы

В этой связи целесообразно введение теоретического обратимого цикла выделения чистой воды из соленой при конечных количествах входящих и выходящих потоков. В этом случае минимальная работа выделения 1 *моля* пресной воды определится уравнениями (1) и (2) или интегральной формой уравнения (3):

$$E_{\min} = -\frac{RT_0}{n_2 - n_1}\int_{n_1}^{n_2} \ln a_в dn, \tag{9}$$

где n_1 и n_2 — начальное и конечное число молей раствора.

Последнее можно привести к более удобному виду, использовав мольные концентрации:

$$E_{\min} = -\frac{RT_0}{\xi_2 - \xi_1}\int_{\xi_1}^{\xi_2} \ln a_в d\xi, \tag{10}$$

где ξ_1 и ξ_2 — начальные и конечные мольные концентрации раствора.

Рассчитанные значения активностей воды в растворе можно использовать не только для определения минимальной работы опреснения, но и для построения основных термодинамических диаграмм (i — ξ; S — ξ, E —ξ). Эти диаграммы позволяют анализировать эффективность процессов опреснения вод океана и открытых морей. При этом термодинамическая эффективность действительных процессов опреснения воды может быть оценена степенью обратимости процессов установки

$$\eta_{ex} = \frac{\Sigma E_-}{\Sigma E_+} = \frac{\Sigma E_-}{\Sigma E_- + \Sigma \delta E}, \tag{11}$$

где E_-, E_+ — отведенные и подведенные эксергии; δE — потери эксергии.

В соответствии с общей схемой (рис. 1.) установки с противоточной промывкой кристаллов на рис. 4 изображена схема потоков водных растворов и твердой фазы. При этом весовые количества потоков, определенные из теплового и массового баланса установки, отнесены к 1 *кг* получаемой пресной воды. В схеме введены обозначения: g — относительный весовой выход сбрасываемого маточного раствора:

$$g = \frac{c_1 - c_6}{c_2 - c_1}\ кг \text{ раствора}/кг \text{ пресной воды}, \tag{12}$$

где c_1, c_2, c_6 — весовые концентрации солей в питательном маточном растворах и пресной воде; $G_л$ — относительный весовой выход твердой фазы

из кристаллизатора:

$$G_{\text{л}} = (1 + g)\frac{c_2 - c_1}{c_2}\ кг \text{ льда}/кг \text{ пресной воды;} \tag{13}$$

G_p — относительный весовой выход рассола из кристаллизатора:

$$G_p = (1 + g)\left(m + \frac{c_1}{c_2}\right)\ кг \text{ рассола}/кг \text{ пресной воды,} \tag{14}$$

где m — кратность циркуляции раствора в кристаллизаторе, определяемая условиями транспортировки смеси твердой фазы и раствора.

Концентрации c_3 и c_5 равны

$$c_3 = \frac{c_1 + mc_2}{(1 + m)}, \tag{15}$$

$$c_5 = (1 + 1/k)\cdot c_6, \tag{16}$$

где k — коэффициент адсорбции раствора на поверхности твердой фазы, *кг* раст./*кг* льда. Коэффициент адсорбции введен для отмытых кристаллов, выходящих из сепаратора.

Количество твердой фазы, выходящей из сепаратора, по тепловому и массовому балансу этого аппарата равно

$$G'_{\text{л}} = \left(\frac{c_2 - c_m}{c_m - c_6}\right)\cdot\frac{[m + g\,(1 + m)]}{(1 + k)}, \tag{17}$$

где c_m — суммарная концентрация солей во всех потоках, входящих в сепаратор.

При выводе формул (12) — (17) было сделано предположение, что промывочная пресная вода обогащается в сепараторе солями до концентрации раствора, выходящего из кристаллизатора, и достигает его температуры. Для противоточных гравитационных сепараторов такое допущение приводит к крайне малой погрешности.

Термодинамический анализ процессов установки производится с использованием термодинамических диаграмм и уравнений (12) — (17) по существующим методикам [16—20].

Использование термодинамических диаграмм в расчетах значительно упрощает анализ. В ряде случаев, однако, приходится создавать единичные установки опреснения воды источников, солевой состав которых существенно отличается от солевого состава океанической воды. Как правило, для таких растворов отсутствует достаточное количество экспериментальных данных по термодинамическим свойствам. Учитывая значительную трудоемкость экспериментальных исследований, необходимых для построения основных термодинамических диаграмм, а также единичность расчетов, в этом случае целесообразно разрабатывать упрощенные аналитические методики. При подобном методе расчета делается допущение, что раствор идеален.

В этом случае удельная энтальпия и энтропия растворов определится известным уравнением

$$i = \sum_i c_i i_i, \qquad s = \sum c_i s_i + \Delta s, \tag{18}$$

где i и s — удельные весовые энтальпия и энтропия раствора (*ккал/кг*); c_i — весовая концентрация i-го компонента в растворе; i_i и s_i — удельные весовые энтальпия и энтропия чистого i-го компонента (*ккал/кг*), Δs — возрастание энтропии при смешении компонентов, образующих

1 *кг* раствора необходимой концентрации (*ккал/кг*); величина Δs равна

$$\Delta s = -Rn\sum_i \xi_i \ln \xi_i, \tag{19}$$

где n — общее количество молей компонентов в 1 *кг* раствора; ξ_i — мольная концентрация i-го компонента в растворе.

В уравнении возрастания энтропии при смешении нет необходимости учитывать реальность паров воды, так как максимальная температура растворов в рассматриваемых установках не превышает 30—35° С.

Изменение эксергии в процессах передачи тепла определяется интегральной формулой уравнения (20):

$$dE_x = \delta Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \tag{20}$$

где δQ — дифференциальное количество передаваемого тепла; T — температура потока при отводе этого тепла.

При анализе процессов теплообмена потоков с фазовыми превращениями и массообменом (кристаллизация, плавление, смешивание и т. д.) расчет изменения и потерь эксергии по уравнению (20) затруднителен. Большое количество переменных приводит к необходимости введения различных допущений, искажающих конечный результат [2].

Заслуживает внимания искусственный прием, позволяющий просто определить изменение либо потерю эксергии в таких изобарных процессах.

Потоки на входе в аппарат условно изотермическим обратимым процессом доводят до состояния чистых солей и жидких продуктов при температуре входа. Затем соли и жидкие продукты нагревают либо охлаждают до необходимых температур с разделением на количества, соответствующие массам и концентрациям выходящих потоков.

Последующее изотермическое идеальное смешение компонентов потока при температуре выходящих продуктов либо доведение до необходимого фазового состояния завершит искусственные процессы от начальных условий до конечных. Общее изменение либо потери эксергии в действительном процессе определятся суммированием составляющих по всем искусственным процессам с учетом весовых количеств потоков. При этом изменение удельных эксергий при изотермическом разделении растворов определится уравнениями (1) и (19), а для процессов плавления или затвердевания при постоянной температуре охлаждения либо нагрева чистых компонентов — уравнением (20).

По представленной искусственной модели можно анализировать смешение, кристаллизацию из раствора, сепарацию кристаллов с одновременной промывкой и плавлением части кристаллов, плавление.

Необходимо отметить, что предлагаемые искусственные модели являются лишь удобным приемом при расчете изменений либо потерь эксергии по начальным и конечным состояниям.

Для пояснения рассмотрим процесс смешения маточного раствора и исходной соленой воды перед кристаллизатором. Действительный процесс смешения и его искусственная модель представлены на рис. 5. Потеря эксергии при смешении определится в этом случае выражением

$$\delta E = T_0(1 + g)\,](s_3 - s_1) + m(s_3 - s_2), \tag{21}$$

где $s_{1,2,3}$ — удельная энтропия растворов в состояниях *1*, *2*, *3*.

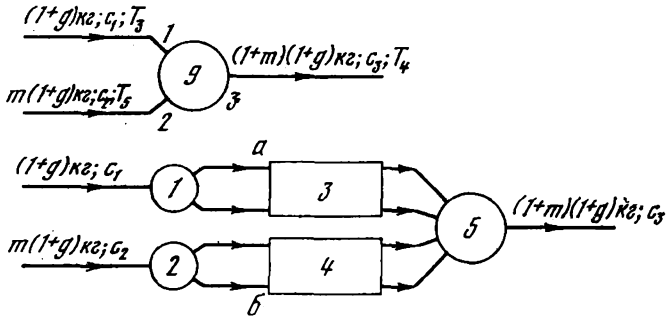


Рис. 5. Схема действительного процесса смешения (*а*) и его искусственной модели (*б*) в смесителе *9*

1, 2 — изотермическое идеальное разделение потоков раствора до состояния чистых компонентов при температурах T_3 и T_5; *3, 4* — нагрев либо охлаждение чистых компонентов до температуры выходящих продуктов T_4; *5* — изотермическое идеальное смешение при температуре T_4

При расчете изменений эксергии с применением искусственной модели можно записать

$$\delta E = \sum_i \Delta E_i = T_0(1+g)(1-c_1)(s'_3 - s'_1) + c_1(s''_3 - s''_1) +$$

$$+ m(1-c_2)(s'_3 - s'_2) + c_2(s''_3 - s''_2) - \Delta s_1 - m\Delta s_2 + (1+m)\Delta s_3, \qquad (22)$$

где ΔE_i — изменение эксергии в i-м искусственном процессе с учетом знака; $s'_{1,2,3}$, $s''_{1,2,3}$ — удельная энтропия чистых воды и солей при температуре потоков *1, 2, 3*; $-\Delta s_{1,2,3}$ — изменение энтропии при изотермическом разделении потоков *1, 2, 3* на чистые компоненты. Совершенно очевидна тождественность уравнений (21) и (22).

Уравнение (22) можно записать через средние теплоемкости потоков в процессе и начальные и конечные температуры:

$$\delta E = T_0(1+g)\left\{[(1-c_1)c'_{34} + c_1c''_{34}]\ln\frac{T_4}{T_3} + \right.$$

$$\left. + m[(1-c_2)c'_{45} + c_2c''_{45}]\ln\frac{T_4}{T_5} + (1+m)\Delta s_3 - \Delta s_1 - m\Delta s_2\right\}. \qquad (23)$$

Аналогичным образом были получены выражения потерь эксергии в остальных аппаратах.

Потеря эксергии в кристаллизаторе-испарителе при обозначениях, принятых на рис. 4, составит

$$\delta E = T_0(1+m)(1+g)\left\{\left(1-\frac{c_1}{c_2}\right)H_5\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_5}\right) + [(1-c_3)c'_{45} + c_3c''_{45}]\times\right.$$

$$\left.\times\left(\frac{1}{T_k} - \ln\frac{T_5}{T_4}\right) - \left(m + \frac{c_1}{c_2}\right)\Delta s_2 - \Delta s_3\right\}. \qquad (24)$$

При выводе расчетных зависимостей для потерь эксергии в сепараторе было принято, что средние теплоемкости чистых компонентов в процессе охлаждения от температуры T_7 до температур T_5 и T_6 равны. Это не вносит существенных погрешностей в расчет, так как разность между температурами T_5 и T_6 в реальных условиях не превышает 3—4° С. Потеря эксергии в этом аппарате определится выражением

$$\delta E = T_6\left\{G_л\frac{H_5}{T_5} - G'_л\frac{H_6}{T_6} + [(1-c_6)c'_{67} + c_6c''_{67}]\times\right.$$

$$\times\left[(1+k)G'_л\ln\frac{T_6}{T_7} - \ln\frac{T_5}{T_7}\right] + \Delta s_6[1-(k+1)G'_л] -$$

$$\left. - \frac{\xi_6}{\xi_2}\Delta s_2 + kG'_л\Delta s_5\right\}. \qquad (25)$$

Потеря эксергии в конденсаторе-плавителе

$$\delta E = T_0 G'_{\text{л}} \left\{ H_{\text{в}} \left(\frac{1}{T_{\text{в}}} - \frac{s_b - s_a}{i_b - i_a} \right) + (1 + k) \left[(1 + c_{\text{в}}) c'_{67} + c_{\text{в}} c''_{67} \right] \times \right.$$

$$\left. \times \left[\ln \frac{T_7}{T_{\text{в}}} - \frac{s_b - s_a}{i_b - i_a} (T_7 - T_{\text{в}}) \right] - k \Delta s_5 + (1 + k) + \Delta s_{\text{в}} \right\} \qquad (26)$$

В уравнения (23) — (26) введены обозначения: T_i — температура потока в i-м состоянии; c'_{ij}, c''_{ij} — средняя теплоемкость чистых воды и солей в интервале температур от T_i до T_j; Δs_i — изменение удельной энтропии при изотермическом смешении чистых компонентов до образования раствора с концентрацией c_i; H_i — теплота плавления льда из переохлажденной воды при температуре T_i; s_a, s_b, i_a, i_b — удельные энтропии и энтальпии холодильного агента на входе и выходе из конденсатора-плавителя; $T_{\text{к}}$ — температура кипения холодильного агента.

В заключение следует отметить, что расчетные зависимости выведены для случая, когда установка работает по методу вымораживания.

Литература

1. *A. I. Barduhn.* The freezing processes for water conversion in the United States. First Internat. Symposium on Water Desalination, 1965, Washington.
2. Опреснение соленых вод. Сборник. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1963.
3. *K. S. Spiegler.* Salt water Purification, Willey, N. Y., 1962.
4. *А. Г. Ткачев, В. Т. Плотников.* Холодильная техника, 1968, № 1.
5. *Б. П. Вейнберг.* Лед. М., ГИТТЛ, 1940.
6. *R. Plank.* Handbuch der Kaltetechnik, Bd. 4. Berlin, 1956, S. 247.
7. *Г. А. Мухачев, В. А. Бородин, Ю. А. Посконин.* Теплоэнергетика, 1963, № 10.
8. *М. П. Вукалович.* Термодинамические свойства воды и водяного пара. М., Машгиз, 1965.
9. *N. S. Osborne, H. E. Stimson, D. K. Gimrings.* Res. NBS, 1939, v. 23, p. 197.
10. *T. G. Tompson, K. H. Nelson.* J. Marine Res., 1954, v. 13, № 2.
11. *R. A. Robinson, V. E. Rower.* J. Res. NBS, 1965, v. 69A, p. 365.
12. *A. B. Arons, C. F. Kinzler.* Trans. Amer. Geophys. Union, 1954, v. 35, p. 722.
13. *W. W. Forrest, S. R. Worthley.* Austral. J. Appl. Sci., 1964, v. 15, p. 53.
14. *B. M. Fabyss, A. Korosi.* Thermodynamic properties of saline water system. OSW, Washington, 1965.
15. *E. R. Gilliland.* Industr. Engng Chem., 1955, v. 47, p. 2410.
16. *В. М. Бродянский.* Энергетика и экономика комплексного разделения воздуха. М., «Металлургия», 1966.
17. *И. П. Ишкин, В. М. Бродянский.* Ж. техн. физики, 1952, т. 22, № 11.
18. *В. М. Бродянский, И. П. Ишкин.* Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 5.
19. *В. М. Бродянский, И. П. Ишкин.* Холодильная техн., 1962, № 3.
20. *Л. Е. Медовар.* Холодильная техн., 1963, № 1.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

С. М. Волосов. О некоторых положениях, рассмотренных К. А. Путиловым в его сообщениях и лекциях по термодинамике 5

В. В. Михайлов. Понятие о теплоте в термодинамике 11

В. М. Бродянский. Закон Нернста и недостижимость абсолютного нуля . . . 28

А. В. Мартынов, В. М. Бродянский. Об определении понятий «холод» и «охлаждение» 31

В. Н. Зубарев. Максимальная работоспособность системы и энтропия 36

А. М. Керимов. О критическом состоянии вещества 39

И. Б. Рождественский, К. К. Олевинский, В. П. Шевелев. Состав и термодинамические функции гетерогенной реагирующей системы 49

А. Я. Кубецкий. Сглаженная равновесная функция распределения 55

А. Я. Кубецкий. Среднее по времени и фазовое среднее 61

МЕТОД ПОДОБИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

К. А. Путилов. Полуэмпирическая картина строения металлов (К применению метода термодинамического подобия) 66

А. Г. Коняева. Применение основных положений полуэмпирической картины строения металлов к лантаноидам 87

А. Г. Коняева. Архитектурные коэффициенты металлических ионов 90

К. А. Путилов. К вопросу о законе взаимодействия ионов 92

Н. И. Мельниченко. К вопросу о методах выявления термодинамически подобных веществ 99

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

К. А. Путилов. Термодинамика простейших жидкостей 105

К. А. Путилов. Закон сжимаемости жидкостей Бачинского 120

В. В. Алтунин, Г. А. Спиридонов. Система экспериментально обоснованных уравнений для расчета термодинамических свойств некоторых технически важных газов в интервале от нормальной температуры кипения до 1300° К при давлениях до 1000 *бар* 131

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

М. П. Вукалович, *В. Н. Зубарев*, *А. А. Александров*, *А. Д. Козлов*. Термодинамические свойства воздуха 138

В. П. Кобелев, *Н. И. Тимошенко*, *Е. П. Холодов*. Оптический метод экспериментального исследования вириальных коэффициентов двуокиси углерода . . 152

В. Н. Попов. Дифференциальный метод определения теплоемкости 158

В. Я. Чеховской. Термодинамические свойства карбида кремния 163

В. В. Штуцер, *В. И. Куликова*, *Л. Р. Фокин*. Измерение активности цезия в амальгаме при 315° С методом электродвижущих сил 169

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦИКЛОВ

В. С. Мартыновский, *Л. З. Мельцер*. Термодинамический анализ обратных циклов 176

Н. Н. Кошкин, *В. И. Пекарев*. Теоретический анализ эффективности цикла при сжатии пара по пограничной кривой 187

А. Г. Ткачев, *В. Т. Плотников*. Термодинамический анализ процессов опреснения вод с помощью холодильных машин 190

УДК 536.70

О некоторых положениях, рассмотренных К. А. Путиловым в его сообщениях и лекциях по термодинамике. Волосов С. М. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрены основные понятия термодинамики, изложенные К. А. Путиловым в его лекциях.
Библ. назв. 4.

УДК 536.70

Понятие о теплоте в термодинамике. Михайлов В. В. «*Исследования по термодинамике*». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрены различные трактовки понятий, вытекающие из положений, высказанных К. А. Путиловым.
Библ. назв. 112.

УДК 536.791

Закон Нернста и недостижимость абсолютного нуля. Бродянский А. М. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрены различные трактовки третьего закона термодинамики. Показаны способы трактовки закона, вытекающие из положений, высказанных К. А. Путиловым.
Библ. назв. 8.

УДК 536.48

Об определении понятий «холод» и «охлаждение». Мартынов А. В., Бродянский В. М. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрены некоторые несостоятельные формулировки понятий «холод» и «охлаждение». Приведены новые формулировки этих понятий, основанные на понятии эксергии.
Илл. 2. Библ. назв. 14.

УДК 536.755

Максимальная работоспособность системы и энтропия. Зубарев В. Н. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассматривается связь энтропии термодинамической системы с запасом работоспособности. В полученной формуле предлагается отсчитывать энтропию системы от максимальной энтропии, соответствующей состоянию термодинамического равновесия.
Илл. 1.

УДК 536.63

О критическом состоянии вещества. Керимов А. М. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассматриваются результаты измерений теплоемкости в околокритической области.
Илл. 4. Библ. назв. 15.

УДК 536.71

Состав и термодинамические функции гетерогенной реагирующей системы. Рождественский И. Б., Олевинский К. К., Шевелев В. П. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Предложен, при ряде допущений, метод расчета состава и термодинамических функций гетерогенной реагирующей системы.
Табл. 1. Илл. 1. Библ. назв. 12.

УДК 533.73

Сглаженная равновесная функция распределения. Кубецкий А. Я. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Предложен метод нахождения функции распределения, основанный на специфическом решении уравнения Лиувилля.
Библ. назв. 4.

УДК 533.73

Среднее по времени и фазовое среднее. Кубецкий А. Я. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Для функции распределения, определенной вдоль фазовой траектории, доказывается, что среднее по времени от любой механической величины равняется ее фазовому среднему.
Библ. назв. 3.

УДК 539.2

Полуэмпирическая картина строения металлов (К применению метода термодинамического подобия). Путилов К. А. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Предложена полуэмпирическая модель строения металлов. Рассмотрен метод термодинамического подобия применительно к металлам.
Табл. 4. Библ. назв. 16.

УДК 539.2

Применение основных положений полуэмпирической картины строения металлов к лантаноидам. К о н я е в а А. Г. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрено применение основных положений полуэмпирической модели строения металлов к лантаноидам.
Табл. 2. Библ. назв. 7.

УДК 539.2

Архитектурные коэффициенты металлических ионов. К о н я е в а А. Г. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Вычислены архитектурные коэффициенты металлических ионов применительно к полуэмпирической модели строения металлов.
Табл. 1. Библ. назв. 5.

УДК 537.57

К вопросу о законе взаимодействия ионов. П у т и л о в К. А. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрен закон взаимодействия ионов, основанный на решении уравнения Ми-Борна.
Табл. 8. Библ. назв. 4.

УДК 536.70

К вопросу о методах выявления термодинамически подобных веществ. М е л ь н и ч е н к о Н. И. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрен метод термодинамического подобия веществ. В качестве дополнительного критерия подобия принята температурная зависимость давления насыщения.
Табл. 1. Илл. 2. Библ. назв. 11.

УДК 539.196.3

Термодинамика простейших жидкостей. П у т и л о в К. А. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Предложен молекулярно-термодинамический метод применительно к простейшим жидкостям, основанный на рассмотрении потенциала взаимодействия молекул.
Библ. назв. 2.

УДК 532.12

Закон сжимаемости жидкостей Бачинского. П у т и л о в К. А. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассмотрена возможность применения уравнения состояния Бачинского для сильно сжатых жидкостей.
Табл. 3. Илл. 9. Библ. назв. 5.

УДК 533.7

Система экспериментально обоснованных уравнений для расчета термодинамических свойств некоторых технически важных газов в интервале от нормальной температуры кипения до 1300° К при давлениях до 1000 бар. А л т у н и н В. В., С п и р и д о н о в Г. А. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Указанная система уравнений приведена в форме полиноминальных разложений и удобна для практических расчетов на ЭВЦМ.
Табл. 4. Библ. назв. 40.

УДК 533.11.001.45

Термодинамические свойства воздуха. В у к а л о в и ч М. П., З у б а р е в В. Н., А л е к с а н д р о в А. А., К о з л о в А. Д. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Приводятся экспериментальные данные по удельным объемам воздуха в интервале давлений от 20 до 700 *бар* и температур от 20 до 600° С и вычисленные на их основе другие термодинамические свойства.
Табл. 7. Илл. 4. Библ. назв. 18.

УДК 661

Оптический метод экспериментального исследования вириальных коэффициентов двуокиси углерода. К о б е л е в В. П., Т и м о ш е н к о Н. И., Х о л о д о в Е. П. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Предложен рефрактометрический метод, позволяющий определять с достаточной точностью вириальные коэффициенты при небольших давлениях.
Табл. 1. Илл. 2. Библ. назв. 7.

УДК 536. 63

Дифференциальный метод определения теплоемкости. Попов В. Н. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Рассматривается разновидность метода двойного калориметра, которая может быть применена к сравнительному исследованию теплоемкости твердых тел, жидкостей и сжатых газов.
Илл. 1. Библ. назв. 1.

УДК 546.281

Термодинамические свойства карбида кремния. Чеховской В. Я. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Приводятся значения энтропии, теплоемкости, энтальпии и изобарно-изотермического потенциала карбида кремния в интервале температур 0—2900° К.
Табл. 4. Илл. 2 Библ. назв. 16.

УДК 546.3в : 541.134 : 669.791.5

Измерение активности цезия в амальгаме при 315° С методом электродвижущих сил. Штуцер В. В., Куликова В. И., Фокин Л. Р. «Исследования по термодинамике». Из-дво «Наука», 1973.

Методом ЭДС определены активности цезия в амальгаме при температуре 315° С и концентрациях 0,09—15% цезия.
Табл. 1. Илл. Библ. назв. 16.

УДК 536.8.

Термодинамический анализ обратных циклов. Мартыновский В. С., Мельцер Л. З. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1972.

Рассмотрены общие принципы выбора рациональных обратных циклов, основанных на совместном термодинамическом и технико-экономическом анализе.
Илл. 5. Библ. назв. 6.

УДК 536.8

Теоретический анализ цикла при сжатии по пограничной кривой. Кошкин Н. Н., Пекарев В. И. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Приведены расчеты эффективности цикла со сжатием по пограничной линии. Показано, что подобный цикл эффективен не для всех рабочих тел.
Табл. 1. Илл. 2. Библ. назв. 4.

УДК 536.8

Термодинамический анализ процессов опреснения вод с помощью холодильных машин. Ткачев А. Г., Плотников В. Г. «Исследования по термодинамике». Изд-во «Наука», 1973.

Дан термодинамический анализ процессов опреснения вод. Приведены расчетные зависимости для установки, работающей по методу вымораживания.
Илл. 5. Библ. назв. 20.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

Утверждено к печати
Московским обществом испытателей природы

Редактор И. М. Рейтбурд
Художник В. Ф. Соболев

Технический редактор И. Н. Жмуркина

Сдано в набор 28/VIII 1972 г. Подписано к печати 22/I 1973 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Усл. печ. л. 17,85. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 2550 экз.
Т-02120. Тип. зак. 1187. Бумага № 2.

Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП.
Москва К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука», 121099.
Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
69	Табл. 1 1 св.	группы а, а	группы Ia,
190	4 св.	$c_p\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)c_x''/c_p-1\right]$	$c_pT\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c_p''/c_p}-1\right]$
190	7 св.	$\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)c_x''/c_p-1\right]$	$\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c_x''/c_p}-1\right]$

1 р. 10 к.