

МЕТОД ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ ПОВЕРХНОСТЕЙ¹⁾

Дж. В. Гиббс

Основные термодинамические свойства жидкости или газа определяются соотношениями, существующими между объемом, давлением, температурой, энергией и энтропией данной массы жидкости или газа в состоянии термодинамического равновесия. Это положение справедливо и для твердых тел в отношении свойств, проявляющихся в процессах, при которых давление около каждой точки тела одно и то же во всех направлениях. Но все соотношения, существующие между этими пятью величинами для каждого вещества (три независимых уравнения), могут быть выведены из одного единственного соотношения между объемом, энергией и энтропией для данного вещества. Это может быть сделано при помощи общего уравнения

$$d\varepsilon = td\eta - pdv \quad (1)$$

или

$$p = - \left(\frac{d\varepsilon}{dv} \right)_{\eta}, \quad (2)$$

$$t = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta} \right)_v, \quad (3)$$

где v , p , t , ε и η обозначают соответственно объем, давление, абсолютную температуру, энергию и энтропию рассматриваемого тела. Индекс при производной указывает величину, которая предполагается постоянной при дифференцировании.

ИЗОБРАЖЕНИЕ ОБЪЕМА, ЭНТРОПИИ, ЭНЕРГИИ, ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Это соотношение между объемом, энтропией и энергией можно графически изобразить в виде поверхности и притом проще всего, если прямоугольные координаты различных точек поверхности считать равными объему, энтропии и энергии тела в его различных состояниях.

¹⁾ Scient. Pap., 1906, Longmans, Green & Co., V. of J. W. Gibbs. Перевод с англ. Э. П. Шубина. Под редакцией К. В. Астахова.

Представляет известный интерес исследование свойств такой поверхности, которую мы будем называть термодинамической поверхностью тела, для которого она построена¹⁾.

Для определенности выберем оси v , η и ϵ вдоль направлений, обычно присваиваемых осям X , Y и Z (т. е. так, чтобы v увеличивалось вправо, η — вперед и ϵ — вверх). Тогда давление и температура состояния, изображаемого любой точкой нашей поверхности, будут равны тангенсам углов наклона поверхности к горизонтальной плоскости в этой точке, измеренных в плоскостях, перпендикулярных соответственно осям η и v (рис. 2 и 3). Следует отметить, однако, что в первом случае угол наклона измеряется кверху от направления уменьшения v , а во втором случае — кверху от направления увеличения η . Таким образом касательная плоскость в каждой точке указывает температуру и давление изображаемого этой точкой состояния. Целесообразно называть плоскостью, изображающей определенные давления и температуру, ту плоскость, тангенсы углов наклона которой к горизонтальной плоскости, измеренные по вышеуказанному способу, равны данным значениям давления и температуры.

Прежде чем продолжать наше исследование, полезно будет установить, что в построенной по такому способу поверхности является существенным и что — произвольным. Положение плоскости $v = 0$ относительно поверхности, очевидно, твердо определено, но положение плоскостей $\eta = 0$ и $\epsilon = 0$ является произвольным, если только направление осей η и ϵ остается неизменным. Это следует из самого определения величин энтропии и энергии, каждая из которых включает в себя произвольную постоянную. Поскольку можно положить $\eta = 0$ и $\epsilon = 0$ для какого угодно состояния тела, мы можем поместить начало координат в любой точке плоскости $v = 0$. Далее, из формы уравнения (1) очевидно, что каким бы образом мы не изменяли единицы измерения объема, энтропии и энергии, всегда можно будет так изменить единицы температуры и давления, чтобы уравнение осталось справедливым в том же виде, без введения констант. Легко видеть, как отразится на нашей поверхности изменение единиц объема, энтропии и энергии. Проекции расстояний между точками поверхности на направление любой оси координат изменяются обратно пропорционально изменению соответствующей единицы. Эти соображения позволяют нам в известной мере предвидеть характер общих свойств поверхности, которые нам предстоит исследовать, а именно, эти

¹⁾ Проф. Дж. Томсон предложил ввести и пользовался поверхностью, координаты которой пропорциональны объему, давлению и температуре тела (Proc. Roy. Soc., Nov. 16, 1871, т. XX, стр. 1 и Phil. Mag., т. XLIII, стр. 227). Очевидно, однако, что соотношение между объемом, давлением и температурой дает менее полное представление о свойствах тела, чем соотношение между объемом, энтропией и энергией; так как в то время как первое соотношение вполне определяется последним и может быть получено из него посредством дифференцирования, последнее соотношение ни в какой степени не определяется первым.

свойства должны быть таковы, чтобы на них не отражалось ни одно из вышеуказанных изменений. Например, мы можем найти свойства поверхности, относящиеся к плоскости $v = 0$ (например, вся поверхность должна быть расположена обязательно с положительной стороны этой плоскости), но мы не можем рассчитывать отыскать свойства, которые относятся к плоскостям $\eta = 0$ или $\epsilon = 0$ в отличие от других параллельных им плоскостей. Можно еще добавить, что поскольку объем, энтропия и энергия тела равны сумме объемов, энтропий и энергий его частей, поверхности, образованные по указанному способу для тел, различающихся между собой по количеству, но не по природе веществ, будут подобны друг другу, так как их линейные измерения будут пропорциональны количеству вещества.

ХАРАКТЕР ТОЙ ЧАСТИ ПОВЕРХНОСТИ, КОТОРАЯ ИЗЪЯЗНАЕТ СОСТОЯНИЯ, НЕ ЯВЛЯЮЩИЕСЯ ОДНОРОДНЫМИ

Такой способ изображения объема, энтропии, энергии, давления и температуры тела применим как для случая, когда различные части тела находятся в различных состояниях (предполагая всегда, что тело в целом находится в состоянии термодинамического равновесия), так и для случая, когда состояние тела тождественно во всех его частях. Ибо тело как целое имеет определенный объем, энтропию и энергию, точно так же как определенное давление и температура и применимость общего уравнения (1) не зависят от того, тождественно или же различно состояние различных частей тела¹⁾. Очевидно поэтому, что термодинамическую

¹⁾ В этом уравнении, однако, содержится предположение, что изменения в состоянии тела, к которым относятся величины dv , $d\eta$ и $d\epsilon$, таковы, что они могут быть осуществлены обратимо посредством расширения и сжатия или добавления и отнятия теплоты. Поэтому, когда тело состоит из частей, находящихся в различных состояниях, эти состояния должны быть такими, чтобы любое из них могло переходить в другое без ощутимого изменения давления или температуры. В противном случае пришлось бы к дифференциальному уравнению (1) добавить то предположение, что соотношение между частями тела, находящимися в различных состояниях, остается все время неизменным. Но такого рода ограничение сделало бы это уравнение непригодным для поставленной нами цели в применении к системе из различных состояний. Если, однако, исключить те случаи, когда приходится рассматривать состояния как химически различные, что выходит за пределы настоящей работы, то наше предположение (о том, что любое из двух сосуществующих состояний может переходить в другое без ощутимого изменения давления или температуры) оправдывается данными эксперимента по крайней мере как приблизительно верное для случая, когда одно из состояний является жидким или газообразным. Но когда оба состояния твердые, то отсутствует необходимая подвижность частей тела. Поэтому следует иметь в виду, что приводимое ниже рассмотрение систем из нескольких состояний не может быть распространено без ограничений на те исключительные случаи, когда мы имеем дело с двумя различными твердыми состояниями одного и того же вещества при одинаковых давлении и температуре. Можно еще добавить, что термодинамическое равновесие между двумя такими

поверхность можно, по крайней мере для многих веществ, разбить на две части, одна из которых изображает гомогенные состояния, а другая, — состояния, не являющиеся таковыми. Мы увидим далее, что если задана первая часть поверхности, то последняя легко может быть построена, как, впрочем, и следовало ожидать. Мы можем поэтому назвать первую часть поверхности первичной поверхностью, а вторую часть — производной поверхностью.

Чтобы установить характер производной поверхности и ее связь с первичной поверхностью, достаточно построить первую, если задана последняя, воспользовавшись только тем положением, что объем, энтропия и энергия тела в целом равны соответственно сумме объемов, энтропий и энергий его частей, тогда как давление и температура тела равны давлению и температуре каждой его части в отдельности. Начнем со случая, когда в одной своей части тело является твердым, в другой — жидким и в третьей — парообразным. Положение точки, определяемой объемом, энтропией и энергией такой системы, будет совпадать с положением центра тяжести масс; пропорциональных массам твердой части, жидкости и пара, помещенных в трех точках первичной поверхности, изображающих соответственно состояния целиком твердого, целиком жидкого и целиком парообразного тела, причем каждое из них при температуре и давлении всей системы. Следовательно, часть поверхности, изображающая систему из твердого тела, жидкости и пара, представляет собой плоский треугольник с вершинами в упомянутых точках. Тот факт, что поверхность является в данном случае плоскостью, означает, что давление и температура изображаемой системы постоянны; их численные значения определяются наклоном этой плоскости. Более того, поскольку эти значения одинаковы у всей системы и у трех различных однородных состояний, соответствующих ее различным частям, плоскость треугольника является во всех его вершинах касательной к первичной поверхности, а именно в одной вершине — к той части первичной поверхности, которая изображает твердое тело, в другой — к части, изображающей жидкость, и в третьей — к части, изображающей пар.

твердыми состояниями одного и того же вещества также сильно отличается от равновесия, имеющего место, когда одно из состояний жидкое или газообразное, как в статике равновесие, поддерживаемое трением, отличается от равновесия в машине без трения, где активные силы так сбалансированы, что самое ничтожное изменение силы вызывает движение в том или ином направлении.

Необходимость другого ограничения вызывается тем обстоятельством, что в последующем рассмотрении не принимаются во внимание величина и форма ограничивающих и разделяющих тело поверхностей, так что полученные результаты будут, вообще говоря, строго применимы только к тем случаям, где влиянием этих факторов можно пренебречь. Поэтому, когда мы будем называть два состояния вещества сосуществующими, то нужно подразумевать, что разделяющая их поверхность является плоскостью. Рассмотрение вопроса в более общей форме потребовало бы введения соображений, относящихся к теориям капиллярности и кристаллизации.

Если тело представляет собой систему из двух различных однородных состояний, то точка, изображающая систему, совпадает с центром тяжести масс, пропорциональных массам частей тела, находящихся в двух различных состояниях, помещенных в те точки первичной поверхности, которые изображают эти два состояния (т. е. в точки, изображающие объем, энтропию и энергию тела при том предположении, что вся масса тела находится последовательно в двух состояниях его частей). Искомая точка будет поэтому лежать на прямой, соединяющей эти две точки первичной поверхности. Так как давление и температура вдоль этой линии, очевидно, постоянны, то одна и та же плоскость может являться одновременно касательной к производной поверхности вдоль всей этой линии и к первичной поверхности на концах линии¹⁾). Если мы те-

1) Мы здесь показали, что если два различных состояния вещества могут продолжительное время сосуществовать, то точки, изображающие эти состояния на термодинамической поверхности, имеют общую касательную плоскость. Мы увидим дальше, что справедливо также обратное, т. е. что если две точки на термодинамической поверхности имеют общую касательную плоскость, то изображаемые ими состояния таковы, что они могут продолжительное время сосуществовать; мы узнаем также, чем определяется направление скачкообразного изменения, имеющего место, когда приведены в соприкосновение два различных состояния с одинаковыми давлением и температурой, для которых условие наличия общей касательной плоскости не выполняется.

Нетрудно выразить это условие аналитически; разбив его на условия, что касательные плоскости должны быть параллельны и что они должны пересекать ось ϵ в одной и той же точке, получаем уравнения

$$p' = p'', \quad (\alpha)$$

$$t' = t'', \quad (\beta)$$

$$\epsilon' - t'\eta' + p'v' = \epsilon'' - t''\eta'' + p''v'', \quad (\gamma)$$

где штрихи указывают, к какому состоянию относится данная величина. Если мы имеем три состояния, которые могут сосуществовать, то для этих состояний должны выполняться уравнения:

$$p' = p'' = p''',$$

$$t' = t'' = t''',$$

$$\epsilon' - t'\eta' + p'v' = \epsilon'' - t''\eta'' + p''v'' = \epsilon''' - t'''\eta''' - p'''v'''.$$

Полученные результаты интересны тем, что они показывают, каким образом мы могли бы предвидеть, возможно или нет сосуществование двух данных состояний вещества с одинаковыми давлением и температурой. Верно, конечно, что значения ϵ и η не могут быть определены подобно значениям v , p и t , просто посредством измерений с данным веществом когда оно находится в двух рассматриваемых состояниях. Чтобы определить значение величины $\epsilon'' - \epsilon'$ или $\eta'' - \eta'$, необходимо произвести измерения в ходе процесса, посредством которого вещество переводится из одного состояния в другое; но этот процесс не обязательно должен быть таким, чтобы при нем два данных состояния находились в соприкосновении, и по крайней мере в некоторых случаях измерения могут быть произведены при процессах, во время которых тело все время остается однородным по состоянию. Так, мы знаем из опытов Эндрьюса (Phil. Trans,

перь предположим, что температура и давление системы изменяются, то упомянутые две точки первичной поверхности, линия, соединяющая их на производной поверхности, и касательная плоскость, будут изменять свое положение, сохраняя при этом приведенные выше соотношения. Мы можем представить себе движение касательной плоскости как качение ее по первичной поверхности, во время которого она остается все время касательной к последней в двух точках, а так как она в то же время касается производной поверхности по линиям, соединяющим эти точки, то очевидно, что эта поверхность является разворачивающейся и образует часть огибающей поверхности для последовательных положений катящейся плоскости. Как мы увидим дальше, форма первичной поверхности такова, что плоскость двойного касания не пересекает ее, так что качение является физически возможным.

Из этих соотношений можно путем простых геометрических соображений вывести одно из основных положений, справедливых

т. 159, стр. 575), что углекислота может быть переведена из любого из состояний, которые мы обычно называем жидкими, в любое из состояний, обычно называемые газообразными, без нарушения ее однородности. Если же мы осуществим такой перевод из жидкого состояния в газообразное, при одних и тех же давлении и температуре, производя в процессе перехода надлежащие измерения, то мы сможем предсказать, что произойдет, если эти два состояния данного вещества будут приведены в соприкосновение, — будет ли иметь место испарение или конденсация, или состояния останутся без изменений, хотя бы даже мы никогда не видели явления сосуществования этих двух состояний или каких-нибудь двух других состояний этого вещества.

Уравнение (7) можно привести к такому виду, где сразу станет очевидной его справедливость для случая двух состояний, которые могут переходить друг в друга при постоянных давлении и температуре. Если мы вместо p' и l' подставим равнозначные им величины p'' и l'' , то уравнение можно будет записать в виде

$$\epsilon'' - \epsilon' = l' (\eta'' - \eta') - p' (v'' - v').$$

Левая часть этого уравнения представляет собой разность энергий двух состояний, а два члена в правой части изображают соответственно полученную теплоту и произведенную работу при переходе тела из одного состояния в другое. Это уравнение может быть также получено непосредственно из общего уравнения (1) посредством интеграции.

Хорошо известно, что когда два жидких состояния соприкасаются по кривой поверхности, то вместо (α) мы имеем

$$p'' - p' = T \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right),$$

где r и r' — главные радиусы кривизны поверхности соприкосновения в любой точке (кривизна принимается положительной, когда вогнутость поверхности обращена к состоянию, к которому относится величина p''), а T — величина, называемая поверхностным натяжением. Уравнение (β) остается, однако, справедливым для таких случаев, и нетрудно показать, что то же можно сказать и об уравнении (γ). Другими словами, касательные плоскости в точках термодинамической поверхности, изображающих эти два состояния, пересекают плоскость $v = 0$ по одной и той же линии.

для таких систем. Предположим, что касательная плоскость касается первичной поверхности в двух точках L и V (рис. 1), причем мы предположим для определенности, что они изображают жидкость и пар; проведем через эти точки плоскости, перпендикулярные соответственно осям v и η и пересекающиеся по линии AB , которая будет параллельна оси ϵ . Предположим, что касательная плоскость пересекает эту линию в точке A , и проведем прямые LB и VC под прямыми углами к AB параллельно осям η и v . Очевидно теперь, что давление и температура, изображаемые касательной плоскостью, будут равны соответственно отношениям $\frac{AC}{CV}$ и $\frac{AB}{BL}$, и если мы предположим, что касательная плоскость при качении по первичной поверхности повернулась на бесконечно малый угол около своей мгновенной оси LV так, что она пересекает AB уже в точке A' , то dp и dt будут равны, соответственно, $\frac{AA'}{CV}$ и $\frac{AA'}{BL}$. Следовательно,

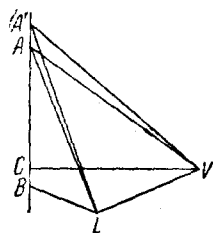


Рис. 1

$$\frac{dp}{dt} = \frac{BL}{CV} = \frac{\eta'' - \eta'}{v'' - v'}.$$

где v' и η' — объем и энтропия в точке L , а v'' и η'' — в точке V . Если мы подставим вместо $\eta'' - \eta'$ эквивалентную величину $\frac{r}{t}$ (где r — теплота испарения), то получим уравнение в обычной форме

$$\frac{dp}{dt} = \frac{r}{t(v'' - v')}.$$

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К УСТОЙЧИВОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Обратимся теперь к рассмотрению тех геометрических свойств поверхности, которые указывают, является ли термодинамическое равновесие тела устойчивым, неустойчивым или безразличным. В связи с этим нам придется в известной мере коснуться природы процессов, имеющих место в случае, когда равновесие отсутствует. Мы предположим, что тело помещено в среду с постоянными давлением и температурой; но в случае, когда давление или температура на поверхности тела отличаются от соответствующих значений в среде, то непосредственное соприкосновение тела и среды вряд ли может быть согласовано с нашим предположением о неизменяемости начального давления и температуры среды, и мы предположим, что тело отделено от среды оболочкой, которая способна уступать малейшим изменениям давления между телом и средой, но только весьма постепенно и притом является очень плохим проводником теплоты. Для дальнейших рассуждений будет удобно и

допустимо ограничить свойства оболочки вышеупомянутыми и предположить, что оболочка не занимает никакого пространства и совершенно не поглощает теплоту, а только ее передает, т. е. положить ее объем и удельную теплоемкость равными нулю. При наличии такого рода оболочки мы вправе предположить, что действие тела на среду будет настолько замедленным, что оно не сможет заметно повлиять на однородность (uniformity) давления и температуры среды.

Когда тело не находится в состоянии термодинамического равновесия, его состояние не принадлежит к числу состояний, изображаемых нашей поверхностью. Однако, тело как целое обладает определенным объемом, энтропией и энергией, которые равны сумме объемов энтропий и энергий его частей¹⁾. Поэтому если мы предположим, что точки, отвечающие массам, пропорциональным массам различных частей тела, находящихся в разных термодинамических состояниях, помещены в положения, определяемые этими состояниями и движением частей тела (т. е. так, что их координаты равны объему, энтропии и энергии всего тела в предположении, что оно находится последовательно в тех же состояниях и имеет те же скорости, что и его части), то центр тяжести этих точек будет, очевидно, иметь своими координатами объем, энтропию и энергию всего тела. Когда все части тела находятся в покое, точка, изображающая объем, энтропию и энергию тела, будет являться центром тяжести нескольких точек на первичной поверхности. Следствием наличия движения у частей тела будет смещение соответствующих точек параллельно оси ϵ на расстояние, равное в каждом случае живой силе (*vis viva*), которой обладало бы все тело, если бы оно имело скорость изображаемой части тела; центр тяжести определенных таким образом точек будет изображать объем, энтропию и энергию всего тела.

Предположим теперь, что тело, обладающее начальными объемом, энтропией и энергией v', η' и ϵ' (заключенное в упомянутую оболочку), помещено в среду с постоянным давлением P и температурой T и что в результате воздействия среды и взаимодействия своих собственных частей оно приходит в конечное состояние покоя, в котором его объем, энтропия и энергия равны v'', η'' и ϵ'' ; мы хотим найти соотношение между этими величинами. Если мы будем рассматривать среду как очень большое тело (что вполне допустимо), так что сообщение ей теплоты или сжатие в умеренных пределах не оказывает заметного влияния на ее давление и температуру, то обозначив объем, энтропию и энергию среды через V, H и E , мы сможем записать уравнение (1) в виде

$$dE = TdH - PdV,$$

¹⁾ Поскольку наши рассуждения будут распространяться и на те случаи, когда части тела находятся в (заметном) движении, необходимо установить, в каком смысле здесь следует употреблять слово «энергия». Мы будем подразумевать, что в величину энергии включается живая сила заметных движений (*vis viva of sensible motions*).

где мы можем произвести интеграцию, рассматривая P и T как постоянные величины и получая

$$E'' - E' = TH'' - TH' - PV'' + PV', \quad (a)$$

где один штрих обозначает начальное, а два штриха — конечное состояние среды. Далее, поскольку сумма энергий тела и окружающей среды может стать меньше, но не может увеличиться (как это вытекает из характера предположенной нами оболочки), имеем

$$\epsilon'' + E'' \leq \epsilon' + E', \quad (b)$$

а так как сумма энтропий может только увеличиться, но не может уменьшиться,

$$\eta'' + H'' \geq \eta' + H'. \quad (c)$$

Наконец, очевидно, что

$$v'' + V'' = v' + V'. \quad (d)$$

Эти 4 уравнения можно, слегка видоизменив, переписать в следующем виде:

$$-E'' + TH'' - PV'' = -E' + TH' - PV',$$

$$\epsilon'' + E'' \leq \epsilon' + E',$$

$$-T\eta'' - TH'' \leq -T\eta' - TH',$$

$$Pv'' + PV'' = Pv' + PV'.$$

Путем сложения получаем

$$\epsilon'' - T\eta'' + Pv'' \leq \epsilon' - T\eta' + Pv'. \quad (e)$$

Легко видеть, что левая и правая части этого уравнения изображают высоту точек v'' , η'' и v' , η' , ϵ' над плоскостью, проходящей через начало координат и изображающей давление P и температуру T . Само же уравнение означает, что конечное расстояние точки от плоскости меньше начального или по крайней мере равно ему. Очевидно, несущественно, измеряются ли эти расстояния по вертикали или по нормали к плоскости, а также — проходит ли через начало координат плоскость, изображающая P и T ; но расстояния следует считать отрицательными, если они измеряются от точки, лежащей под плоскостью.

Очевидно, что знак неравенства в (e) справедлив в том случае, когда он имеет место либо в (b), либо в (c); следовательно (e) является неравенством, когда существуют какие-нибудь разности давления или температуры между различными частями тела или между телом и средой или когда какая-нибудь часть тела имеет заметное движение (в последнем случае будет иметь место увеличение энтропии вследствие превращения движения в теплоту). Но если даже тело первоначально не имеет заметного движения и давление и тем-

у всех его частей те же, что у среды, знак $<$ все же справедлив, если различные части тела находятся в состояниях, изображаемых на термодинамической поверхности точками, находящимися на различном расстоянии от фиксированной плоскости, изображающей P и T , так как он, несомненно, справедлив, когда такие начальные условия возникают разности давления или температуры или заметные скорости. Далее, знак неравенства будет обязательно иметь место в (e), если одна часть тела, не вызывая изменений давления или температуры или заметных скоростей, перейдет в состояние другой части, которое изображается точкой, находящейся на другом расстоянии от фиксированной плоскости, изображающей P и T . Но перечисленное является единственно возможным для рассматриваемого случая, если только мы не предполагаем, что существует равновесие, при котором упомянутые точки должны иметь общую касательную плоскость (см. выше), тогда как согласно нашему предположению касательные плоскости в различных точках параллельны, но не совпадают друг с другом.

Результаты проведенного рассуждения можно резюмировать следующим образом: если тело первоначально не имеет заметного движения и если его состояние, будучи однородным, таково, как оно изображается на первичной поверхности точкой, в которой касательная плоскость параллельна фиксированной плоскости, изображающей P и T , или, если тело неоднородно по состоянию, а точки на первичной поверхности, изображающие состояния его частей, не имеют общую касательную плоскость, параллельную фиксированной плоскости, изображающей P и T , то будут иметь место такие изменения, что расстояние точки, изображающей объем, энтропию и энергию тела, от этой фиксированной плоскости будет уменьшаться (расстояние считается отрицательным, если оно измерено от точек, находящихся ниже плоскости). Применим этот результат к вопросу об устойчивости тела, если оно окружено, как мы предположили выше, средой с постоянными температурой и давлением.

Состояние тела, находящегося в равновесии, будет изображаться точкой на термодинамической поверхности, и поскольку давление и температура тела такие же, как у окружающей среды, мы можем принять касательную плоскость в этой точке за фиксированную плоскость, изображающую P и T . Если тело — неоднородное по состоянию, хотя и находится в равновесии, то мы можем при обсуждении вопроса об устойчивости либо рассматривать точку на производной поверхности, как изображающую состояние тела, либо рассматривать точки на первичной поверхности, изображающие состояния различных частей тела. Эти точки, как мы уже видели, имеют общую касательную плоскость, идентичную с касательной плоскостью в указанной точке производной поверхности.

Таким образом, если форма поверхности такова, что поверхность лежит над этой касательной плоскостью за исключением одной только точки касания, то равновесие обязательно является устойчивым; так как если слегка изменить состояние тела, либо сообщив заметное движение какой-нибудь его части или слегка изменив

состояние одной из них, либо переведа какую-нибудь ~~небольшую~~ часть тела в какое угодно другое термодинамическое состояние, либо, наконец, посредством всех этих способов одновременно, то точка, изображающая объем, энтропию и энергию всего тела, окажется расположенной над первоначальной касательной плоскостью, а в этом случае, согласно выведенному нами положению ~~должны~~ последовать процессы, которые будут уменьшать расстояние между точкой и плоскостью и которые не смогут прекратиться до тех пор, пока тело не будет приведено к своему начальному состоянию, после чего они неизбежно прекратятся вследствие предположенной формы поверхности

Если же, наоборот, поверхность имеет такую форму, что какая-либо часть ее лежит под неподвижной касательной плоскостью, то равновесие неустойчиво. В самом деле, очевидно, что посредством незначительного изменения начального состояния тела (состояния равновесия с окружающей средой, изображаемого точкой или точками касания) можно будет перевести точку, изображающую объем, энтропию и энергию тела, в положение под фиксированной касательной плоскостью, когда, как мы знаем, согласно предыдущему начнутся процессы, которые будут переносить эту точку еще дальше от плоскости и которые не могут прекратиться до тех пор, пока все тело не перейдет в какое-то состояние, совершенно отличное от первоначального.

Остается рассмотреть случай, когда поверхность хотя и не лежит повсюду ниже фиксированной касательной плоскости, но касается ее в более чем одной точке. В этом случае, как и можно было ожидать, судя по его промежуточному характеру между двумя уже рассмотренными случаями, равновесие будет безразличным. Действительно, если перевести любую часть тела из первоначального состояния в состояние, изображаемое другой точкой термодинамической поверхности, лежащей на той же касательной плоскости, то равновесие все еще будет существовать. Ведь согласно нашему предположению относительно формы поверхности температура и давление у всех частей тела в результате такого перехода будут попрежнему одинаковы, и тело не должно будет иметь какой-либо обязательной тенденции перейти полностью во второе состояние или возвратиться в первоначальное состояние, так как достаточно будет, очевидно, изменение значений T и P на сколь угодно малую величину, чтобы обратить такую тенденцию, если таковая будет иметь место, поскольку любая точка по желанию может быть посредством такого бесконечно малого изменения T и P приближена к плоскости, изображающей T и P .

Необходимо отметить, что в том случае, когда термодинамическая поверхность около некоторой точки вогнута кверху обоими своими главными направлениями, но где-то в другом месте проходит под касательной плоскостью, проведенной через эту точку, равновесие, хотя и является неустойчивым по отношению к скачкообразным изменениям состояния, устойчиво по отношению к непрерывным изменениям, в чем можно убедиться, применив

критерий устойчивости к окрестности такой точки; это значит, что когда тело находится в состоянии, изображаемом такой точкой, то хотя равновесие окажется неустойчивым, если мы введем в тело небольшое количество того же вещества в одном из состояний, изображаемых точками поверхности под касательной плоскостью, оно будет устойчивым, если условия, необходимые для такого скачкообразного изменения, отсутствуют. Общеизвестной иллюстрацией этого положения может служить вода в жидком состоянии, нагреваемая при любом давлении выше температуры кипения воды при этом давлении¹⁾.

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ВЕЩЕСТВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ТВЕРДОМ, ЖИДКОМ И ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Мы можем теперь составить себе представление об общем характере первичной и вторичной поверхностей и их взаимных соотношений для веществ, которое принимает формы твердого тела, жидкости и пара. Первичная поверхность будет обладать плоскостью гройного касания, касающуюся ее в трех точках, изображающих 3 состояния, которые могут существовать в соприкосновении друг с другом. За исключением этих трех точек, первичная поверхность целиком лежит над касательной плоскостью. Та часть плоскости, которая имеет форму треугольника с вершинами в трех точках касания, представляет собой производную поверхность, изображающую систему из трех состояний данного вещества. Мы можем теперь предположить, что плоскость катится по нижней стороне поверхности, продолжая все время касаться поверхности в двух точках и не пересекая ее. Это качение может осуществляться тремя способами, а именно: плоскость может начать поворачиваться около любой из трех сторон упомянутого треугольника. Каждая пара точек, которых плоскость касается одновременно, изображает состояния, которые могут продолжительно существовать, соприкасаясь друг с другом. Таким образом на поверхности прочерчиваются шесть линий. Каждая из этих линий обладает, в общем случае, тем свойством, что касательная плоскость в любой ее точке касается также поверхности в какой-то другой точке. Мы должны были сказать в «общем случае», потому что, как мы увидим дальше, это поло-

¹⁾ Если мы хотим выразить в одном уравнении необходимое и достаточное условие термодинамического равновесия вещества, когда оно окружено средой с постоянным давлением P и температурой T , то можно записать это уравнение в форме

$$\delta(\varepsilon - T\eta + P\nu) = 0,$$

где δ обозначает вариацию, являющуюся результатом любых изменений в состоянии частей тела, и притом (если различные части тела находятся в разных состояниях) в том соотношении, какое соответствует распределению тела между различными состояниями. Условие устойчивого равновесия сводится к тому, что значение выражения в скобках должно быть минимальным.

жение перестает быть справедливым в критической точке. Касательная плоскость к любой точке поверхности вне этих линий лежит целиком под поверхностью, за исключением одной точки соприкосновения. Касательная плоскость к любой точке первичной поверхности внутри этих линий будет пересекать поверхность. Все эти линии в совокупности могут быть названы границей абсолютной устойчивости, а поверхность вне линий — поверхностью абсолютной устойчивости. Та часть огибающей поверхности катящейся плоскости, которая заключена между парами линий, прочерчиваемых плоскостью на первичной поверхности, является частью производной поверхности и изображает систему из двух состояний данного вещества.

Взаимное расположение всех этих линий и поверхностей схематически изображено в горизонтальной проекции¹⁾ на рис. 2, где

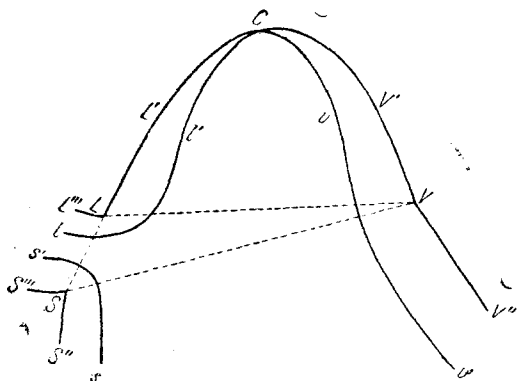


Рис. 2

сплошные линии изображают линии на первичной поверхности, а пунктирные — линии на вторичной поверхности. S , L и V — точки, имеющие общую касательную плоскость и изображающие твердое, жидкое и парообразное состояния, которые могут существовать, соприкасаясь друг с другом. Плоский треугольник SLV является производной поверхностью, изображающей системы из этих состояний. LL' и VV' — пара линий, прочерчиваемых при качении плоскости двойного касания, между которыми заключена производная поверхность, изображающая системы из жидкости и пара. VV'' и SS'' — другая пара линий, между которыми помещается поверхность, изображающая системы из пара и твердого тела. SS''' и LL''' — третья пара линий, между которыми лежит производная поверхность, изображающая системы из твердого тела и жидкости. Линии $L'L''LL'V'VV'''$ и $S'SS'''$ являются границами поверхностей, изоб-

¹⁾ Горизонтальная проекция термодинамической поверхности идентична с диаграммой, описанной в статье «Графические методы в термодинамике газов» под названием диаграммы объем — энтропия.

ражающих соответственно абсолютно устойчивые состояния жидкости, пара и твердого тела.

Геометрическая интерпретация результатов, полученных д-ром Эндрюсом при его экспериментах с углекислотой (Phil. Trans., т. 159, стр. 575), сводится к тому, что, по крайней мере для данного вещества, производная поверхность оканчивается следующим образом: при качении касательной плоскости по первичной поверхности две точки касания сближаются между собой и в конце концов совпадают. Качение плоскости двойного касания, таким образом, неизбежно приходит к концу. Точка, в которой две точки касания совпадают, является критической точкой. Прежде чем рассматривать дальше геометрические свойства этой точки и их физический смысл, целесообразно будет исследовать характер первичной поверхности, заключенной между линиями, образующими границу абсолютной устойчивости.

Между двумя точками первичной поверхности, которые имеют общую касательную плоскость, как, например, точки L' и V' на рис. 2, если в первичной поверхности нет разрыва, должен существовать участок поверхности, где она является вогнутой по направлению к касательной плоскости по крайней мере по одному из своих главных направлений и поэтому изображает состояния неустойчивого равновесия в отношении как скачкообразных, так и непрерывных изменений¹⁾ (см. выше). Если мы на первичной поверхности проведем линию, разделяющую ее на части, которые изображают соответственно состояния устойчивого и неустойчивого равновесия по отношению к непрерывным изменениям, т. е. отделяющую поверхность, вогнутую кверху по обоим главным направлениям от поверхности, вогнутой книзу по одному или обоим главным направлениям, то эта линия, которую можно назвать границей существенной неустойчивости, должна будет по форме напоминать линию $ll'cvc'v'ss'$ на рис. 2. Эта линия касается границы абсолютной устойчивости в критической точке C . Действительно, если мы выберем пару точек, сколь угодно близких к C , на линиях LC и VC , имеющих общую касательную плоскость, то линия, соединяющая их по первичной поверхности, которая является сечением поверхности плоскостью, перпендикулярной касательной плоскости, будет обязательно проходить через область неустойчивости.

Геометрические свойства критической точки на нашей поверхности станут более ясными, если провести на поверхности линии кривизны для одного из главных направлений, а именно для того, кривизна которого имеет различные знаки по разные стороны границы существенной неустойчивости. Линии кривизны, которые встречаются с этой линией, будут, вообще говоря, ее пересекать. Поскольку в каждой точке, где происходит такое пересечение, знак кривизны линий изменяется, они, очевидно, пересекают здесь пло-

¹⁾ Такой же результат был получен проф. Дж. Томсоном в отношении поверхности, о которой упоминалось в примечании к стр. 383.

скость, касательную к поверхности, и, следовательно, сама поверхность пересекает касательную плоскость. Но там, где одна из этих линий кривизны касается границы существенной неустойчивости, не пересекая ее, так что кривизна линии остается все время положительной (кривизна при этом считается положительной, когда вогнутость находится на верхней стороне поверхности), поверхность, очевидно, не пересекает касательную плоскость, а имеет с ней соприкосновение третьего порядка в сечении наименьшей кривизны. Поэтому критическая точка должна быть точкой, в которой линия той главной кривизны, которая изменяет свой знак, является касательной к линии, разделяющей области положительной и отрицательной кривизны.

Из вышесказанного мы можем вывести следующее физическое свойство критического состояния: хотя критическое состояние является пограничным между устойчивыми и неустойчивыми для непрерывных изменений состояния и хотя подобные пограничные состояния, вообще говоря, являются неустойчивыми по отношению к таким изменениям состояния, оно все же устойчиво по отношению к ним. Аналогичное положение является справедливым и в отношении абсолютной устойчивости, т. е. если пренебрегать различием между прерывными и непрерывными изменениями, а именно: хотя критическое состояние является пограничным между состояниями устойчивости и неустойчивости и хотя равновесие таких пограничных состояний является, вообще говоря, безразличным (при предположении, что вещество окружено средой с постоянными давлением и температурой), критическая точка является, однако, устойчивой.

Из сказанного о кривизне первичной поверхности около критической точки следует, что если мы выберем точку на этой поверхности на бесконечно малом расстоянии от критической точки так, чтобы касательные плоскости для этих двух точек пересекались по линии, перпендикулярной к сечению наименьшей кривизны в критической точке, то угол между двумя касательными плоскостями будет бесконечно малой величиной того же порядка, как куб расстояния между этими точками. Следовательно, в критической точке

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

$$\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{d^2p}{d\eta^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{d^2t}{dv^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{d^2t}{d\eta^2}\right)_p = 0,$$

и если мы проведем на первичной поверхности изотерму и изобару для критической точки, то эти линии будут иметь соприкосновение второго порядка.

Но упругость вещества при постоянной температуре и его удельная теплоемкость при постоянном давлении могут быть определены уравнениями

$$e = -v \left(\frac{dp}{dv}\right)_t; \quad S = t \left(\frac{d\eta}{dt}\right)_v;$$

поэтому в критической точке

$$e = 0, \quad \frac{1}{S} = 0,$$

$$\left(\frac{de}{dv}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{de}{d\eta}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{d\frac{1}{S}}{dv}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{d\frac{1}{S}}{d\eta}\right)_p = 0.$$

Последние четыре уравнения будут справедливы также, если индексы p и t поменять местами.

Мы видели, что для таких веществ, которые могут переходить непрерывным путем из жидкого состояния в парообразное, если первичная поверхность не обрывается внезапно и притом по линии, которая проходит через критическую точку, часть этой поверхности должна изображать состояния, являющиеся существенно неустойчивыми (т. е. неустойчивыми по отношению к непрерывным изменениям), и которые поэтому могут продолжительно существовать только в очень ограниченных пространствах. Это не означает, что такие состояния вообще неосуществимы. Вполне вероятно, что можно предоставить веществу, находящемуся в критическом состоянии, возможность расширяться так быстро, что время процесса будет слишком мало для того, чтобы успел произойти заметный перенос теплоты, и вещество перейдет в одно из таких состояний существенной неустойчивости. Только такой результат возможен при предположении отсутствия переноса теплоты, согласно которому точки, изображающие состояния всех частей тела, должны лежать на изэнтропической линии (адиабате), проведенной через критическую точку по первичной поверхности. Нетрудно видеть, что не существует неустойчивости относительно ограниченных таким образом изменений состояния, так как эта линия (сечение первичной поверхности плоскостью, перпендикулярной оси η) обращена вогнутостью кверху, как это явствует из того факта, что первичная поверхность лежит целиком над касательной плоскостью в критической точке.

Мы можем предположить, что в веществе, которое вначале находится в критическом состоянии, распространяются волны сжатия и расширения. Скорость распространения этих волн будет зависеть от величины $\left(\frac{dp}{dv}\right)_\eta$, а стало быть, и от величины $-\left(\frac{d^2\varepsilon}{dv^2}\right)_\eta$. Но для волны сжатия значение этих выражений определяется формой изэнтропической линии на первичной поверхности. Если волна расширения имеет приблизительно ту же скорость, что и волна сжатия, то можно заключить, что вещество, расширяясь при данных условиях, остается в состоянии, изображаемом первичной поверхностью, а это означает реализацию состояний существенной неустойчивости. Величина $\left(\frac{d^2\varepsilon}{dv^2}\right)_\eta$ на производной поверхности имеет, очевидно, совершенно иное значение, чем на первичной поверхности, так как кривизна этих поверхностей в критической точке различна.

Иначе дело обстоит относительно той части поверхности, которая лежит между границей абсолютной устойчивости и границей существенной неустойчивости. Здесь мы имеем экспериментальные данные о некоторых из изображаемых состояний. Хорошо известно, например, что для воды жидкие состояния могут быть осуществлены за границей абсолютной устойчивости, причем как за тем участком границы, где обычно начинается испарение (LL' на рис. 2), так и за тем участком ее, где обычно начинается замерзание (LL''). Возможность существования пара за границей абсолютной устойчивости, т. е. при данной температуре при давлениях, больших, чем давление при состоянии равновесия между паром и его жидкостью, соприкасающихся по плоской поверхности при этой температуре, была неоспоримо доказана сэром В. Томсоном в его статье «О равновесии пара над кривой поверхностью жидкости» (Proc. Roy. Soc. Edinb., Сессия 1869—1870 и Phil. Mag., т. XLII, стр. 448). При помощи экспериментов, подобных предложенным проф. Дж. Томсоном в работе, о которой уже упоминалось выше, мы могли бы переводить пары в состояния, лежащие далеко за границей абсолютной устойчивости¹⁾. Благодаря тому, что сопротивление деформациям, характерное для твердых тел, очевидно, стремится воспрепятствовать возникновению внутри них скачкообразных изменений состояния, вещества, несомненно, могут существовать в твердых состояниях весьма далеко от границы абсолютной устойчивости.

Поверхность абсолютной устойчивости в совокупности с треугольником, изображающим систему из трех состояний и трех разветвляющихся поверхностей, изображающих согласно вышесказанному системы из двух состояний, образует одну непрерывную поверхность, которая, за исключением плоского участка, повсюду вогнута вверх и имеет только одно значение ϵ для любых данных значений τ и η . Поскольку t всегда положительно, эта поверхность

¹⁾ Производя эксперименты с жидкостью, не смачивающей сосуд, в котором она содержится, мы можем избежать необходимости поддерживать сосуд более горячим, чем пар, чтобы предотвратить конденсацию. Если опустить стеклянную колбу с достаточно длинным горлышком, открытым концом вниз, в чашку со ртутью так, чтобы в горлышке находилась ртуть и ее пары, а в колбе — только пары ртути, то высота столба ртути в горлышке будет удобным и точным показателем давления пара. Если сделать так, чтобы горлышко в том месте, где кончается столб ртути, было горячее, чем сама колба, то в последней будет происходить конденсация, если данная жидкость смачивает колбу. Но поскольку в нашем опыте смачивание не имеет места, представляется вероятным, что если производить опыт с надлежащими предосторожностями, то в известных температурных пределах конденсация не будет наблюдаться. Если конденсация будет иметь место, то ее легко можно будет обнаружить, особенно если колба наклонена так, чтобы конденсирующаяся ртуть не могла стекать обратно в горлышко. До тех пор пока конденсация не будет происходить, нетрудно будет придавать любые (различные) температуры колбе и верхушке столба жидкости в горлышке. Температура последнего будет определять давление пара в колбе. Таким путем мы, очевидно, сможем получить в колбе пары ртути с давлением, большим, чем давление насыщенного пара при данной температуре.

имеет только одно значение η для любых данных значений v и ε . Если испарение может происходить при любой температуре, за исключением 0, то p повсюду положительно, и поверхность имеет только одно значение v для любых данных значений η и ε . Она представляет собой поверхность рассеянной (dissipated) энергии. Если мы будем рассматривать все точки, изображающие объем, энтропию и энергию тела во всех возможных состояниях, будь то состояния равновесия или нет, то эти точки образуют трехмерную фигуру, которая в некоторых направлениях будет неограниченной, но в других направлениях будет ограничена этой поверхностью¹⁾.

Линии, прорисовываемые на первичной поверхности при касании плоскости двойного касания, которые мы назвали границей абсолютной устойчивости, не оканчиваются в вершинах треугольника, изображающего систему из этих состояний. Действительно, когда

¹⁾ Приведенное описание поверхности рассеянной энергии предназначено для применения к веществу, которое может существовать в твердом, жидком и парообразном состояниях и не обнаруживает аномалий в своих термодинамических свойствах. Но какова бы ни была форма первичной поверхности, если мы возьмем те ее части, где касательные плоскости ко всем точкам поверхности не пересекают ее, и присоединим к ним все плоские и разветвляющиеся производные поверхности, которые могут быть образованы по способу, аналогичному с изложенными на предыдущих страницах, при помощи неподвижных и катящихся касательных плоскостей, не пересекающих первичной поверхности, — то все эти поверхности, взятые вместе, составят одну непрерывную поверхность, которая при условии, что мы отбросим ту часть ее, если она есть, где $p < 0$, будет являться поверхностью рассеянной энергии и обладать указанными выше геометрическими свойствами.

Однако эта поверхность не будет заключать в себе области, где $p < 0$, если существует какая-либо практически осуществимая температура t' , при которой вещество имеет свойства совершенного газа, за исключением того случая, когда его объем меньше некоторого количества v' . Действительно, уравнения изотермы на термодинамической поверхности для совершенного газа имеют вид [см. уравнение (B) и (E) в статье «Графические методы в термодинамике газов»]

$$\varepsilon = C,$$

$$\eta = a \lg v + C'.$$

Изотерма t' на термодинамической поверхности рассматриваемого вещества должна поэтому иметь те же самые уравнения в той части, где v больше некоторой постоянной величины v' . Но если для какой-нибудь точки этой поверхности $p < 0$ и $t > 0$, то уравнение касательной плоскости в этой точке будет иметь вид

$$\varepsilon = m\eta + nv + C'',$$

где m обозначает температуру, а n — давление в точке касания, так что m и n — положительные. Но очевидно, что значение v в уравнениях изотермы можно сделать настолько большим, чтобы соответствующая точка оказалась ниже касательной плоскости. Следовательно, касательная плоскость пересекает первичную поверхность, и точка на термодинамической поверхности, для которой $p < 0$, не может принадлежать к поверхностям, из которых согласно вышесказанному образуется одна непрерывная поверхность.

плоскость касается первичной поверхности в этих трех точках, то она может начать качение по поверхности в качестве плоскости двойного касания, не только покидая поверхность в одной из этих точек, но и поворачиваясь в противоположном направлении. В последнем случае, однако, линии, образованные на первичной поверхности точками касания, хотя и являются продолжением описанных выше кривых, но не являются каким-либо участком границы абсолютной устойчивости. Точно так же участки огибающих поверхностей катящейся плоскости между этими линиями хотя и являются продолжением описанных выше развертываемых поверхностей и изображают состояния тела, из которых по крайней мере некоторые могут быть реализованы, но представляют второстепенный интерес, так как они не образуют ни одного участка поверхности рассеянной энергии, а с другой стороны, не имеют того теоретического значения, которым обладает первичная поверхность.

ПРОБЛЕМЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПОВЕРХНОСТИ РАССЕЯННОЙ ЭНЕРГИИ

Поверхность рассеянной энергии имеет важную область применения к определенному классу проблем, касающихся результатов, теоретически возможных с данным телом или системой тел в заданном начальном состоянии.

Пусть, например, требуется найти наибольшее количество механической работы, которая может быть получена от данного количества определенного вещества, находящегося в заданном начальном состоянии, без увеличения его общего объема и при отсутствии отдачи им или доступа к нему теплоты от окружающих тел за исключением тех, которые в конце процессов остаются в первоначальном состоянии. Эта величина была названа полезной (available) энергией тела. Начальное состояние тела при этом предполагается таким, что тело может быть переведено из него в состояния рассеянной энергии посредством обратимых процессов.

Когда тело находится в состоянии, изображаемом какой-либо точкой на поверхности рассеянной энергии, при заданных условиях от него, разумеется, нельзя получить никакой работы. Но даже когда тело находится в состоянии термодинамического равновесия, т. е. в состоянии, которое изображается точкой на термодинамической поверхности, то если эта точка не лежит на поверхности рассеянной энергии, некоторое количество энергии будет полезной (available) при наличии условий, необходимых для совершения работы, так как равновесие тела неустойчиво по отношению к скачкообразным изменениям. Или если тело находится в твердом виде, то даже когда оно вполне однородно по состоянию, величина давления (или напряжения) может быть в нем различной по разным направлениям, и в силу этого тело может обладать определенным количеством полезной энергии. Или если различные части тела находятся в разных состояниях, то этот факт, вообще говоря, должен быть источником полезной энергии. Наконец, мы не должны исключать

тот случай, когда тело имеет заметные движения и его живая сила (*vis viva*) составляет полезную энергию. В каждом случае мы должны найти начальные объем, энтропию и энергию тела, которые будут равны суммам начальных объемов, энтропий и энергий его частей (в понятие «энергия» здесь включается живая сила заметных движений). Эти значения v , η и ϵ будут определять положение некоторой точки, которую мы будем называть точкой, изображающей начальное состояние.

Но условие отсутствия отдачи теплоты окружающим телам требует, чтобы конечная энтропия тела была не меньше начальной, так как энтропия тела может уменьшиться только в результате нарушения этого условия. Проблема, таким образом, может быть сведена к следующей: найти то количество энергии, на которое можно уменьшить энергию тела без увеличения его объема или уменьшения его энтропии. Это количество будет геометрически изображаться расстоянием точки, изображающей начальное состояние, от поверхности рассеянной энергии, измеренное параллельно оси ϵ .

Рассмотрим другую проблему. Пусть задано, как и раньше, некоторое начальное состояние тела. Не допускается совершение работы ни окружающими телами, ни над ними. Теплота может отдаваться окружающим телам и приниматься от них только при условии, чтобы алгебраическая сумма всех перенесенных количеств теплоты равнялась нулю. От обоих этих условий могут быть освобождены те тела, которые к концу процессов остаются в начальном состоянии. Кроме того, не допускается также увеличение объема тела. Требуется найти наибольшую величину, на которую при таких условиях можно уменьшить энтропию окружающей системы тел. Эта величина будет, очевидно, равна той, на которую может быть увеличена энтропия тела без изменения энергии тела или увеличения его объема и которая геометрически изображается расстоянием точки, изображающей начальное состояние, от поверхности рассеянной энергии, измеренное параллельно оси η . Она может быть названа емкостью для энтропии (*capacity for entropy*) у тела в данном состоянии¹⁾.

¹⁾ Небесполезно обратить внимание на аналогию и различие между двумя изложенными проблемами. В первом случае вопрос фактически сводится к тому, какой вес позволяет нам состояние данного тела преодолеть на данную высоту, так чтобы при этом не произошло никаких остаточных изменений в окружающих телах. Во втором случае вопрос сводится к тому, какое количество теплоты можно, пользуясь рассматриваемым состоянием тела, отнять от какого-то внешнего тела с определенной температурой и передать другому телу с более высокой другой определенной температурой. Для того чтобы численные значения полезной энергии и емкости (*capacity*) для энтропии были идентичны с ответами на эти вопросы, необходимо, в первом случае, если вес измерен в единицах силы, чтобы данное расстояние, измеренное по вертикали, было равно единице длины, а во втором случае чтобы разность обратных величин двух данных температур равнялась единице. Если мы в качестве этих данных температур выберем точки замерзания и кипения воды, и поскольку $\frac{1}{273} - \frac{1}{373} = 0,00098$, то емкость для энтропии у тела в каждом данном состоянии будет равна 0,00098, умноженному на

В-третьих, пусть снова задано определенное начальное состояние тела. Не допускается совершение работы ни внешними телами, ни над ними, а также теплота не переходит к ним ни от них. От этих условий, как и раньше, можно освободить тела, в которых не производится остаточных изменений. Требуется найти величину,

количество теплоты, которое мы сможем при его помощи перевести от точки замерзания в точку кипения (т. е. отнять от тела, температура которого остается все время той же при точке замерзания, и сообщить телу, температура которого остается все время той же при точке кипения).

Соотношения между этими величинами и их связь с поверхностью рассеянной энергии иллюстрированы на рис. 3, где изображена плоскость, перпендикулярная оси ν и проходящая через точку A , которая изображает начальное состояние тела. Линия MN — сечение поверхности рассеянной энергии. Прямые $Q\varepsilon$ и $Q\eta$ являются сечениями плоскостей $\eta=0$ и $\varepsilon=0$ и поэтому параллельны соответственно осям ε и η . Отрезки AD и AE изображают энергию и энтропию тела в его начальном состоянии, а AB и AC — его полезную энергию и емкость для энтропии. Нетрудно видеть, что когда или полезная энергия или емкость для энтропии равняется нулю, другая также обращается в нуль. За исключением этого случая, эти величины могут изменяться независимо друг от друга. В самом деле, благодаря кривизне поверхности рассеянной энергии является, очевидно, возможным изменять положение точки, изображающей начальное состояние тела, таким образом, чтобы изменялось расстояние точки от поверхности, измеренное параллельно одной оси координат, без того, чтобы изменялось расстояние, измеренное параллельно другой оси.

Поскольку термин «энтропия» употребляется разными авторами в различном смысле, что может вызвать недоразумения, нелишне будет добавить несколько слов относительно терминологии, существующей в данном вопросе. Если бы профессор Клаузиус определил величину энтропии посредством уравнения

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

вместо введенного им уравнения (*Mechanische Wärmetheorie*, гл. IX, § 14 Pogg. Ann., июль 1865 г.)

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

где S обозначает энтропию, T — температуру тела, а dQ — элементарное количество теплоты, сообщенное последнему, то тогда величину, которую мы назвали выше емкостью для энтропии, естественно было бы назвать полезной (available) энтропией, термином, более удобным также вследствие его аналогии с термином полезная энергия. Такое изменение в определении понятия энтропии не повлекло бы за собой никаких изменений ни в форме термодинамической поверхности, ни в каком-либо из наших геометрических построений, если только предположить, что значения энтропии измеряются в противоположном направлении. Нам пришлось бы только заменить — η через η в наших уравнениях и произвести соответствующие изменения в словесной формулировке положений. Проф. Тэт предложил употреблять слово «энтропия» в смысле, обратном тому, в котором применял его Клаузиус (*Thermodynamics*, § 48, см. также § 178), подразумеваемая под этим, повидимому, определение энтропии посредством первого из вышеприведенных уравнений. Однако впоследствии он применяет этот термин для обозначения полезной энергии (§ 182). Проф. Максвелл применяет термин «энтропия» как синоним полезной энергии, утверждая ошибочно, что Клаузиус упот-

на какую можно уменьшить объем тела, применяя для этого, в соответствии с условиями, только силу, полученную от самого тела. Эти условия требуют, чтобы энергия тела не изменялась и его энтропия не уменьшалась. Следовательно, искомое количество изображается расстоянием точки, изображающей начальное состояние тела, от поверхности рассеянной энергии, измеренным параллельно оси объемов.

В-четвертых, как и ранее, задано некоторое начальное состояние тела. Не допускается увеличение его объема. Не допускается совершение работы ни внешними телами, ни над ними, а также перенос к ним и от них теплоты, за исключением некоторого тела с данной постоянной температурой t' . От последних условий можно, как и раньше, освободить тела, в которых не производится остаточных изменений. Требуется определить наибольшее количество теплоты, которое может быть сообщено телу с постоянной температурой, а также наибольшее количество теплоты, которое можно отнять от него при указанных условиях. Если провести через точку начального состояния прямую линию в плоскости, перпендикулярной оси v , так чтобы тангенс угла наклона ее к направлению оси η был равен данной температуре t' , то легко показать, что вертикальные проекции двух отрезков этой прямой между точкой начального состояния и поверхностью рассеянной энергии будут изображать соответственно две искомых величины¹⁾.

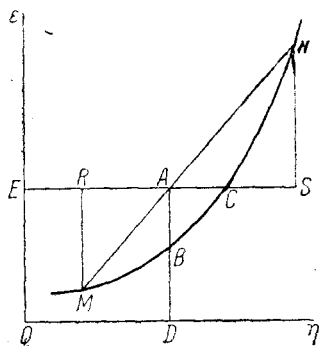


Рис. 3.

Эти проблемы можно видоизменить так, чтобы они приблизились к практическим проблемам, которые обычно возникают, если предположить, что тело окружено средой с постоянными давлением и температурой, и заменить тело, рассматриваемое в предыдущих

ребял слово «энтропия» для обозначения той части энергии, которая не является полезной (Theory of Heat, стр. 186 и 188). Однако термин «энтропия» в том смысле, в каком его употреблял Клаузиус, не обозначает величину такого же рода (т. е. такую, которая может быть измерена в тех же единицах), как энергия, как это видно из вышеприведенного его уравнения, где Q (теплота) обозначает величину, измеряемую в единицах энергии, а так как единицы, в которых измеряется T (температуры), являются произвольными, то очевидно, что S и Q измеряются в различных единицах. Можно еще добавить, что энтропия, определенная по Клаузиусу, аналогична (synoptuous) термодинамической функции, определенной Ранкином.

¹⁾ Таким образом, если на рис. 3 прямая линия MAN проведена так, что $NAC = t'$, то отрезок MR будет равняться наибольшему количеству теплоты, которое можно сообщить телу с постоянной температурой, а отрезок NS — наибольшему количеству теплоты, которое можно отнять от этого тела.

проблемах, телом и средой, взятыми вместе. Тогда мы получим следующие результаты.

Если мы предположим, что плоскость, изображающая постоянное давление и температуру среды, является касательной к поверхности рассеянной энергии для данного тела, то расстояние точки, изображающей начальное состояние тела, от этой плоскости, измеренное параллельно оси ϵ , будет изображать полезную энергию тела и среды, расстояние же, измеренное параллельно оси η , — емкость для энтропии тела и среды, а расстояние, измеренное параллельно оси ν , — величину наибольшего разрежения, которое может быть произведено в теле или среде (если вся применяемая сила производится телом и средой); если провести линию через упомянутую точку в плоскости, перпендикулярной оси ν , то вертикальная проекция отрезка этой линии, заключенного между точкой и касательной плоскостью, будет изображать наибольшее количество теплоты, которое может быть сообщено или отнято от какого-то другого тела с постоянной температурой, равной тангенсу угла наклона прямой к горизонтальной плоскости (этот отрезок изображает наибольшее количество тепла, которое может быть сообщено телу с постоянной температурой, если эта последняя выше, чем температура среды; в противоположном случае он изображает наибольшее количество теплоты, которое может быть отнято от этого тела). Во всех этих случаях точка соприкосновения плоскости с поверхностью рассеянной энергии изображает конечное состояние данного тела.

Если через точку, изображающую любое данное начальное состояние тела, провести плоскость, изображающую давление и температуру среды, то часть этой плоскости, лежащая внутри поверхности рассеянной энергии, будет изображать все состояния относительно объема, энтропии и энергии, в которое данное тело можно перевести путем обратимых процессов, не производя остаточных изменений во внешних телах (за исключением среды), и трехмерная область, заключенная между этой плоской фигурой и поверхностью рассеянной энергии, будет изображать все состояния, в которые тело может быть переведено путем каких-угодно процессов, не вызывающих остаточных изменений во внешних телах (за исключением среды) ¹⁾.

¹⁾ Рассматриваемое тело на протяжении всей этой статьи предполагалось однородным по составу вещества. Но если мы представим себе какую угодно материальную систему и предположим, что каждое возможное состояние этой системы определяется точкой, координаты которой равны общему объему, энтропии и энергии системы, то эти точки, очевидно, образуют трехмерную область, ограниченную в некоторых направлениях поверхностью, изображающей состояния рассеянной энергии. В этих состояниях температура обязательно одна и та же во всех частях системы; давление может изменяться (как это имеет место в случае тела очень большой массы, подобного планете), но всегда будет возможно сохранить равновесие системы (в состоянии рассеянной энергии), приложив к его поверхности повсюду одно и то же нормальное давление. Это давление и повсюду одинаковая температура системы

ПРИМЕЧАНИЕ РЕДАКТОРА

Перевод статьи В. Гиббса, помещенный в «Transactions of the Connecticut Academy», стр. 382—404 (1873 г.). Эта работа является второй опубликованной Гиббсом статьей; она, как и первая его статья «Graphical Methods in the thermodynamics of fluids» [Transactions of the Connecticut Academy, 309—342 (1873)], посвящена геометрическим методам термодинамического исследования. Впервые в русской печати появляется работа Гиббса. В то время как имя Гиббса хорошо известно химикам и физикам, так как его термодинамические исследования положили основание современной термодинамики и главным образом многочисленным ее применениям в вопросах гетерогенного равновесия, поверхностных явлений, химического равновесия и т. д., подлинники работ Гиббса мало известны не только широкому кругу физико-химиков, но и даже специалистам термодинамиком. Поэтому надо приветствовать начин редакции «Успехов физических наук», помещающей на страницах своего журнала перевод одной из термодинамических работ Гиббса. Эта работа сыграла большую роль в истории термодинамики, так как она открыла широкие возможности геометрического метода исследования различных физико-химических явлений, значение которого перерастает простую геометрическую интерпретацию явлений, который становится у Гиббса совершенно самостоятельной формой исследования. В этой статье Гиббс решает общими методами геометрического исследования поверхности, образованной для химически однородного вещества, переменными энтропии — η , внутренней энергии — ϵ и объема v ряд вопросов, связанных с исследованием сосуществования различных агрегатных состояний вещества, выводит общие условия равновесия, показывает в качестве иллюстрации вывод уравнения Клаузиуса-Клапейрона, намечает общее решение некоторых практических вопросов, например, отыскание работы, которая может быть получена в заданных условиях от тела, находящегося в определенном состоянии, и т. д. Статья выявляет ряд величин (например термодинамический потенциал), которые в позднейшей работе Гиббса «On the equilibrium of Heterogeneous substances» получили широкое применение и аналитическую форму. Интересно отметить, что намеченные в этой статье пути геометрического исследования термодинамических поверхностей, позволили в дальнейшем ван-дер-Ваальсу построить стройное термодинамическое учение о бинарных смесях. Как и другие работы Гиббса, эта статья написана в весьма лаконичной форме. Строгое изложение материала привлекает к себе стройной последовательностью развертываемых автором идей. Вводимый в статье тот или иной термин служит не только в качестве названия величины, но и для наглядной, в той или иной мере, ее интерпретации. Таковыми являются «available energy, dissipated energy» и т. д. Эти моменты весьма затрудняли перевод статьи на русский язык. Настоящий перевод сделан с английского полного собрания работ Гиббса, причем сам перевод редактор стремился сделать возможно ближе к подлиннику, иногда даже за счет стройности построения русских фраз, и только в тех местах, где доловный перевод уж очень не вязался с формой русской фразы, редактор позволял себе несколько удалиться от подлинника, стараясь все же возможно точнее передать смысл текста. С тем, чтобы правильной передать содержание мыслей Гиббса, редактор сверял перевод с немецким переводом, опубликованным, как известно, В. Оствальдом в 1892 г. и просмотренным Гиббсом. В тексте лишь в двух местах редактор позволил себе исправить формулы, поскольку в них вкрались явные

будут изображаться наклоном поверхности рассеянной энергии согласно правилу, изложенному на стр. 400. В применении же к проблемам, подобным рассмотренным выше, эта поверхность будет в отношении изображаемой ею системы обладать свойствами, совершенно аналогичными свойствам поверхности рассеянной энергии для однородного тела.

опечатки, именно $\left(\frac{d^2\varepsilon}{d^2v}\right)_\eta$ редактор исправил на $\left(\frac{d^2\varepsilon}{d^2v^2}\right)_\eta$ и в формуле $e'' - e' = t'(\eta'' - \eta') - p'(v'' - v')$ разность $e'' - e'$, заменил на $\varepsilon'' - \varepsilon'$, как того требовал смысл формулы. Что касается переводов терминов, то редактор стремился передать их смысл, сравнивая с тем, как это сделано в немецком переводе, именно:

1) Surface of dissipated energy — поверхность рассеянной энергии (Fläche Zerstreuter Energie нем.)

2) available energy — полезная энергия (nutzbare Energie нем.).

В одном случае редактор ввел русский термин, который, как ему кажется, лучше подходит по своему смыслу к обозначаемым понятиям. Гиббс в своей работе часто говорит о «состояниях, длительно находящихся в соприкосновении (контакте), подразумевая под этим различные агрегатные состояния вещества, существующие совместно и отвечающие условию устойчивого равновесия; такие состояния редактор терминовал, как «сосуществующие», не добавляя, конечно, условия длительного нахождения этих агрегатных состояний в соприкосновении. С тем, чтобы перевод был ближе к тексту подлинника, редактор не заменял понятия «body» словом вещество, хотя бы оно по смыслу и ближе отвечало существу дела; поэтому в переводе встречаются такие места, которые выражают то обстоятельство, что рассматривается тело, состоящее из жидкого тела и твердого тела, что может быть не совсем отвечает общепринятому в русской литературе пониманию понятия «тела». В одном из примечаний автор говорит о «весе», который надо «поднять на данную высоту»; редактор здесь слово «поднять» заменил словом «преодолеть», мотивируя тем, что поскольку вес есть сила, ее нельзя поднимать, а можно преодолевать.

Встречающееся в тексте равенство

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv,$$

на вывод которого автор отсылает к своей предшествовавшей работе, как легко видеть, является обобщением для равновесных процессов первого и второго начал термодинамики, так как для таких процессов по первому началу термодинамики $dQ = d\varepsilon + p dv$, где dQ — сооответствующее рассматриваемой системе при данном процессе количество теплоты, а по второму началу $d\eta = \frac{dQ}{t}$. Сочетанием этих двух соотношений полу-

чается равенство, приведенное выше. Соотношения $p = -\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_\eta$ и $t = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta}\right)_v$ тотчас же вытекают из того факта, что $d\varepsilon$ есть полный дифференциал функции состояния системы; поэтому считая, что $\varepsilon = \varepsilon(\eta, v)$ и учитывая, что η и v могут рассматриваться как независимые переменные, мы заключаем о том, что $d\varepsilon = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta}\right)_v d\eta + \left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_\eta dv$, а сопоставляя с выражением $d\varepsilon = t d\eta - p dv$, находим указанные два соотношения.

Приводимое в тексте равенство

$$\varepsilon' - t'\eta' + p'v' = \varepsilon'' - t''\eta'' + p''v''$$

дает условие совпадения касательных в поверхности в точках ε', v', η' и $\varepsilon'', v'', \eta''$ плоскостей. Действительно, из уравнения плоскости в отрезках

$$\frac{\varepsilon}{a} + \frac{\eta}{b} + \frac{v}{c} = 1,$$

где a, b, c — отрезки на осях z, η, v , отсекаемые плоскостью, следует, что для двух плоскостей

$$\frac{\varepsilon'}{a_1} + \frac{\eta'}{b_1} + \frac{v'}{c_1} = 1 \text{ и } \frac{\varepsilon''}{a_2} + \frac{\eta''}{b_2} + \frac{v''}{c_2} = 1,$$

а так как по предположению, сделанному в тексте, $a_1 = a_2$, то

$$\varepsilon' + \eta' \frac{a_1}{b_1} + a_1 \frac{a_1}{c_1} = \varepsilon'' + \eta'' \frac{a_2}{b_2} + v'' \frac{a_2}{c_2};$$

но легко видеть, что из факта касания поверхности плоскостями следует, что

$$\frac{a_1}{b_1} = -\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \eta'} = -t'; \quad \frac{a_1}{c_1} = -\frac{\partial \varepsilon'}{\partial v'} = p'$$

и

$$\frac{a_2}{b_2} = -\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \eta''} = -t''; \quad \frac{a_2}{c_2} = -\frac{\partial \varepsilon''}{\partial v''} = p''.$$

Следовательно

$$\varepsilon' - t' \eta' + p' v' = \varepsilon'' - t'' \eta'' + p'' v''.$$
