Библиотека СОК

Ж. МУТЬЕ

ОСНОВАНІЯ

ТЕРМОДИНАМИКИ.

ПЕРЕВОДЪ

С. СТЕПАНОВА.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

ТИПОГРАФІЯ ЯКОВА ТРЕЯ, РАЗЪѢЗЖАЯ № 51.

1875.

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 8-го мая 1875 года.

Изданіе С. Степанова и К°.

ОТЪ АВТОРА.

Цѣль предлагаемаго руководства распространить въ элементарной формѣ основанія науки, имѣющей самое близкое отношеніе къ химіи, наукамъ біологическимъ и техникѣ.

При составленіи этой книги я пользовался, кромѣ оригинальныхъ мемуаровъ, разбросанныхъ въ періодическихъ изданіяхъ, еще слѣдующими сочиненіями, обогатившими въ послѣднее время европейскую литературу:

1862. *G. A. Hirn.* Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur.

1864. *J. Tyndall.* La chaleur considérée comme un mode de mouvement. Trad. de Moigno. (Послѣднее изд. 1874 г. Сущ. русскій пер. Шимкова).

1865. *G. A. Hirn.* Exposition analytique et expérimentale. 2-e édition.

P. de Saint Robert, Principes de thermodynamique.

1866. *G. Zeuner.* Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2-te Auflage. (Сущ. французскій переводъ Arnthal et Cazin, 1869).

1867. *R. Clausius.* Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. (Существ. французскій переводъ Folie 1868—69 г.).

C. Combes. Exposition des principes de la théorie mécanique de la chaleur et de ses applications principales.

1868. *E. Verdet.* Théorie mécanique de la chaleur, publiée par Prudhon et Violle, t. I.

1869. *Reech.* Théorie des machines motrices et des effets mécaniques de la chaleur. T. I.

— *Ch. Briot.* Théorie mécanique de la chaleur.

— *A. Dupré.* Théorie mécanique de la chaleur.

— *H. Helmholtz.* Mémoire sur la conservation de la force, trad. par Pérard. (Оригинал мемуара появ. въ 1847 г.).

1870. *E. Verdet,* Théorie mécanique de la chaleur, t. II, 1-er fasc. (2-me fasc. 1872 г.).

— *P. G. Tait.* Esquisse historique de la théorie dynamique de la chaleur, trad. par Moigno et Le Cyre.

Самыя подробныя указанія на литературу предмета можно найдти во 2-мъ томѣ сочиненія Верде*).

---

*) Такъ какъ въ означенномъ сочиненіи библіографія доведена всего до 1870 г., то я счелъ нелишнимъ продолжить литературный перечень до самыхъ дней выхода русскаго перевода. При этомъ я не ограничился указаніемъ на статьи, относящіяся только къ тѣмъ вопросамъ мех. теоріи теплоты, которые разсматриваются въ «Основаніяхъ термодинамики», но включилъ въ списокъ и мемуары по термохиміи, теоріи газовъ, термоэлектричеству и проч. *Пер.*

ОГЛАВЛЕНІЕ.

стр.

Глава первая *Предварительныя понятія.*

I. Механическій эквивалентъ теплоты. 1

II. Внѣшняя и внутренняя работа 3

III. Общее выраженіе количества теплоты, соотвѣтствующаго безконечно малому измѣненію . . 7

IV. Взаимная зависимость между коэффиціентами l, c, C, h, λ, k и $\frac{dv}{dt}, \frac{dp}{dt}, \frac{dv}{dp}$. 10

V. Взаимная зависимость между тремя коэффиціентами $\frac{dv}{dt}, \frac{dp}{dt}, \frac{dv}{dp}$ 11

VI. Опытныя данныя, относящіяся къ этимъ коэффиціентамъ 12

VII. Внутренняя теплота. 20

Глава вторая. *Совершенные газы.*

I. Внутренняя работа въ газахъ 24

II. Теплота расширенія совершенныхъ газовъ . . 27

III. Расширеніе совершенныхъ газовъ безъ варіаціи теплоты 29

IV. Скорость звука въ совершенныхъ газахъ. . . 31

V. Опредѣленіе механическаго эквивалента теплоты по способу Майера 36

Глава третья. *Теорема Карно.*

I. Графическое изображеніе внѣшней работы . . 38

II. Изотермическія линіи 40

III. Адіабатическія линіи 41

IV. Циклъ Карно 41

стр.

V. Теорема Карно 44
VI. Доказательство Клаузіуса 46
VII. Выводы изъ теоремы Карно 47
VIII. Распространеніе теоремы Карно на замкнутые обратимые циклы вообще 50
IX. Необратимые циклы 54
X. Экономическій коэффиціентъ термическихъ машинъ 57
Глава четвертая. ***Приложеніе теоремы Карно къ измѣненіямъ объема.***
I. Общее выраженіе теплоты расширенія l и пяти коэффиціентовъ c, C, h, λ, k 76
II. Теплота расширенія газовъ 81
III. Теплоемкость газовъ при постоянномъ объемѣ . 82
IV. Безконечно малое расширеніе газовъ безъ варіаціи теплоты 83
V. Скорость звука въ газахъ. 86
VI. Безконечно малое расширеніе перегрѣтыхъ паровъ 87
VII. Теплота расширенія жидкостей 96
VIII. Теплоемкость жидкостей при постоянномъ объемѣ 97
IX. Сжатіе жидкостей. 97
X. Скорость звука въ жидкостяхъ 100
XI. Растяженіе твердыхъ тѣлъ. 102
Глава пятая. ***Приложеніе теоремы Карно къ измѣненіямъ состоянія.***
I. Испареніе 109
II. Плотность насыщенныхъ паровъ. 113
III. Теплоемкость насыщенныхъ паровъ 119
IV. Безконечно малое расширеніе сухаго насыщеннаго пара. 128
V. Конечное расширеніе насыщенныхъ паровъ безъ варіаціи теплоты 134

стр.

VI. Теплота паровъ и внутренняя скрытая теплота . 141
VII. Другое рѣшеніе задачи—расширеніе насыщенныхъ паровъ 146
VIII. Экономическій коэффиціентъ паровыхъ машинъ. 149
IX. Плавленіе 158
X. Диссоціація. 163
Примѣчаніе I. Объ экономическомъ коэффиціентѣ. 176
Примѣчаніе II. О теплотѣ, выдѣляемой при раствореніи газа. 179
Библіографія 185

ОСНОВАНІЯ

ТЕРМОДИНАМИКИ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЯ ПОНЯТІЯ.

I. Механическій эквивалентъ теплоты.

Мы обязаны Румфорду, завѣдывавшему въ концѣ прошлаго столѣтія сверлильной мастерской въ Мюнхенскомъ арсеналѣ, первыми опытами, указавшими на связь между работой и развиваемымъ ею количествомъ теплоты.

Въ 1842 году Ю. Р. Майеръ въ своемъ знаменитомъ мемуарѣ [1]) обратилъ снова вниманіе ученыхъ на этотъ важный вопросъ и вполнѣ ясно намѣтилъ цѣль, къ которой надлежало стремиться:

«Мы должны опредѣлить, на какую высоту необходимо поднять извѣстную тяжесть, чтобы работа,

---

[1]) Bemerkungen über die Kräfte d. unbelebten Natur. (Ann. d. Chem. und Pharm. 1842, B. XLII, стр. 233, или Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften. 1867. 1.)

произведенная ея паденіемъ, была эквивалентна нагрѣванію равнаго вѣса воды отъ 0 до 1° Ц.»

Майеръ, основываясь на свойствахъ газовъ и пользуясь, бывшими тогда въ ходу, числовыми данными, опредѣлилъ эту высоту въ 365 метровъ [1]).

Съ тѣхъ поръ многочисленныя и разнообразныя изслѣдованія Джоуля, Кольдинга, Гирна и Фавра показали, что число, данное Майеромъ, значительно ниже дѣйствительнаго. Большая часть ученыхъ, работавшихъ по Термодинамикѣ, принимаютъ число 425, почти не отличающееся отъ средняго, выведеннаго изъ весьма точныхъ и согласныхъ опытовъ Джоуля [2]).

Если мы примемъ за единицу теплоты или *калорію* количество теплоты, необходимое для возвышенія температуры килограмма воды отъ 0 до 1° Ц., а за единицу работы или *килограммометръ* — работу, произведенную паденіемъ одного килограмма съ высоты одного метра, то работа въ S килограммометровъ будетъ эквивалентна $\frac{S}{425}$ калоріямъ; такъ что количество теплоты Q, соотвѣтствующее работѣ въ S килограммометровъ, будетъ $Q = \frac{S}{425}$. Число 425 называется ***механическимъ эквивалентомъ теплоты;*** мы будемъ обозначать его черезъ E.

Обратно, количеству теплоты Q, выраженному въ калоріяхъ, соотвѣтствуетъ въ килограммометрахъ работа $S = 425\,Q$.

---

[1]) См. далѣе, главы II, V.

[2]) Philosoph. transactions 1850, 61.

Величина $\frac{1}{425} = \frac{1}{E}$ называется калорическимъ эквивалентомъ работы; мы будемъ обозначать его черезъ A.

Изъ основнаго понятія о механическомъ эквивалентѣ теплоты слѣдуетъ, что если какой нибудь процессъ не обнаруживается ничѣмъ инымъ, кромѣ возвышенія температуры, то работа, произведенная дѣйствующими въ данномъ случаѣ силами, будетъ служить непосредственно мѣрою выдѣленной теплоты. Положеніе это было весьма обстоятельно развито Гельмгольцемъ въ его извѣстномъ мемуарѣ [1]), бросившемъ яркій свѣтъ на электричество и магнетизмъ [2]).

II. Внѣшняя и внутренняя работа.

Когда твердое, жидкое или газообразное тѣло претерпѣваетъ, подъ вліяніемъ теплоты, какое нибудь измѣненіе, то мы должны вмѣстѣ съ Клаузіусомъ [3]) различать *работу внѣшнюю* и *работу внутреннюю*.

Положимъ, напримѣръ, что тѣло увеличивается въ объемѣ. Обозначимъ черезъ p, выраженное въ

---

[1]) Ueber die Erhaltung der Kraft. 1847.

[2]) Какъ примѣръ плодотворныхъ приложеній, сдѣланныхъ Гельмгольцемъ, можно указать на его объясненіе добытыхъ Риссомъ результатовъ, относительно термическихъ явленій, сопровождающихъ разрядъ лейденской банки. Теорія Гельмгольца была развита позднѣе Клаузіусомъ. (Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Abhandl. X).

[3]) Abhandlungen etc. Abh. I.

килограммахъ, внѣшнее давленіе на квадратный метръ, черезъ ω элементъ поверхности въ квадратныхъ метрахъ; внѣшнее давленіе на элементъ поверхности тѣла ω будетъ $p\omega$ килограммовъ. Назовемъ h безконечно малое перемѣщеніе въ направленіи нормальномъ къ элементу и выраженное точно также въ метрахъ; работа, произведенная перемѣщеніемъ давленія, будетъ равно $p\omega h$. Если мы предположимъ, что давленіе, какъ это обыкновенно и бываетъ, равномѣрно для всей поверхности тѣла, то сумма всѣхъ подобныхъ работъ будетъ

$$\Sigma p\omega h = p\Sigma\omega h.$$

Но $\Sigma\omega h$ представляетъ приращеніе объема тѣла dv, слѣдовательно внѣшняя работа, произведенная безконечно малымъ расширеніемъ, будетъ

$$pdv.$$

Вообще же, если объемъ v_0 возрастаетъ до какой нибудь величины v_1, то внѣшняя работа выразится посредствомъ интеграла

$$\int_{v_0}^{v_1} pdv.$$

Если внѣшнее давленіе оставалось постояннымъ во все время измѣненія объема, то внѣшняя работа будетъ $p(v_1 - v_0)$.

Если же давленіе не постоянно, то внѣшняя работа опредѣлится только въ томъ случаѣ, когда намъ извѣстна взаимная зависимость между p и v. Возьмемъ для примѣра внѣшнюю работу, произведенную

расширеніемъ газа, слѣдующаго закону Маріотта и поддерживаемаго кромѣ того при постоянной температурѣ; произведеніе pv будетъ тогда величиной постоянной, т. е.

$$pv = p_0 v_0,$$

гдѣ p_0 есть начальное давленіе, соотвѣтствующее объему v_0.

Въ этомъ случаѣ внѣшняя работа выразится слѣдующимъ образомъ:

$$\int_{v_0}^{v_1} p\,dv = p_0 v_0 \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v} = p_0 v_0 \log \frac{v_1}{v_0} \quad . . \quad (1)$$

гдѣ знакъ log означаетъ Непперовскій логарифмъ.

Всѣ эти различныя значенія внѣшней работы отнесены къ килограммометру. Умноживъ каждое изъ нихъ на калорическій эквивалентъ A, мы получимъ сейчасъ же количество теплоты, затраченное на перемѣщеніе внѣшняго давленія. Ясно, что если объемъ тѣла уменьшается, то величина внѣшней работы останется таже, только знакъ ея перемѣнится, а это будетъ соотвѣтствовать уже выдѣленію теплоты.

Если вычисленіе внѣшней работы и не представляетъ вообще значительныхъ трудностей, то мы далеко не можемъ сказать того же о работѣ внутренней.

Мы представляемъ себѣ обыкновенно тѣло состоящимъ изъ весьма маленькихъ частицъ—атомовъ или молекулъ, неизвѣстной формы и поддерживаемыхъ въ равновѣсіи непосредственно приложенными къ нимъ силами такимъ образомъ, что ни одна частица

не можетъ измѣнить своего положенія относительно другихъ безъ извѣстной затраты работы. Если мы будемъ разсматривать два послѣдовательныхъ состоянія одного и того же тѣла, зависящихъ отъ различнаго размѣщенія частицъ, то для того чтобы произвести такое измѣненіе, необходимо затратить извѣстную работу, называемую *внутренней работой*. Непосредственное опредѣленіе внутренней работы зависѣло бы отъ способа перемѣщенія каждой частицы, ея вида, величины и направленія приложенныхъ къ ней силъ, т. е. отъ такихъ данныхъ, которыя намъ совершенно неизвѣстны; но подобное, невозможное при настоящемъ уровнѣ знаній опредѣленіе и не составляетъ вовсе необходимости, какъ мы это скоро увидимъ.

Мы должны сдѣлать однако по поводу внутренней работы одно замѣчаніе, относящееся къ опытамъ, послужившимъ къ непосредственному опредѣленію механическаго эквивалента теплоты. Въ этихъ опытахъ работа расходуется обыкновенно двоякимъ образомъ: одна часть ея идетъ на нагрѣваніе даннаго тѣла, другая же поглощается внутренней работой; а такъ какъ эта послѣдняя обыкновенно совершенно не поддается какому бы то ни было опредѣленію, то, явнымъ образомъ, главное вниманіе при подобныхъ опытахъ должно быть обращено на то, чтобы, по возможности, уменьшить внутреннюю работу. Это условіе особенно тщательно соблюдено было Джоулемъ въ его опытахъ надъ треніемъ металловъ объ жидкости.

III. Общее выраженіе количества теплоты, соотвѣтствующаго безконечно-малому измѣненію.

Если мы будемъ разсматривать тѣло, вѣсъ котораго равняется одному килограмму, то объемъ v этого тѣла, или его удѣльный объемъ [1]). будетъ зависить отъ внѣшняго давленія p и температуры t, такъ что между тремя перемѣнными v, p и t существуетъ зависимость, при настоящемъ состояніи науки, еще неизвѣстная для большей части тѣлъ. Она извѣстна намъ только для газовъ, слѣдующихъ закону Маріотта и Гей-Люссака.

Изучая претерпѣваемыя тѣломъ измѣненія, мы будемъ брать за независимыя перемѣнныя двѣ какія нибудь изъ трехъ величинъ p, v и t и такимъ образомъ получимъ три различныя выраженія для количества теплоты dQ, обусловливающаго безконечно малое измѣненіе, т. е. переходъ отъ значеній p, v, t, къ безконечно близкимъ значеніямъ $p+dp$, $v+dv$, $t+dt$.

1) **Возьмемъ за независимыя перемѣнныя t и v.**

Предположимъ, что тѣло, вѣсъ котораго равенъ единицѣ, а объемъ остается неизмѣннымъ, нагрѣвается отъ t_0 до t; мы расходуемъ при этомъ нѣкоторое количество теплоты q; чтобы возвысить тем-

---

[1]) *Удѣльнымъ вѣсомъ* тѣла называютъ обыкновенно вѣсъ единицы объема этого тѣла; точно также объему единицы вѣса придаютъ названіе *удѣльнаго объема*. За единицу вѣса, какъ мы уже сказали, мы будемъ принимать всегда килограммъ.

пературу отъ t_0 до $t+dt$ при постоянномъ объемѣ, мы употребимъ количество теплоты $q+dq$. Отношеніе

$$\frac{dq}{dt} = c$$

называется *теплоемкостью* тѣла при постоянномъ объемѣ v и температурѣ t или короче — *теплоемкостью при постоянномъ объемѣ*.

Предположимъ, съ другой стороны, что температура тѣла t остается постоянной, тогда какъ объемъ его возрастаетъ отъ v_0 до v и пусть q_1 будетъ количество теплоты, вызвавшее это измѣненіе. Чтобы увеличить объемъ тѣла отъ первоначальнаго его значенія v_0 до $v+dv$ при постоянной температурѣ t, необходимо израсходовать количество теплоты q_1+dq_1. Отношеніе

$$\frac{dq_1}{dv} = l$$

называется скрытой теплотой расширенія при температурѣ t и объемѣ v, или короче — *скрытой теплотой расширенія*, или еще проще — *теплотой расширенія* [1]).

Коэффиціенты c и l зависятъ отъ состоянія тѣла,

[1]) Выраженіе: скрытая теплота вообще, основанное на старинной гипотезѣ теплорода, должно бы уже давно исчезнуть изъ науки. Съ какой бы точки мы ни разсматривали тепловыя явленія, *скрытая теплота* есть выраженная въ тепловыхъ единицахъ величина работы, употребленной на измѣненіе аггрегаціи тѣла и на приведеніе его частицъ въ новое положеніе, когда тѣло расширяется или сжимается, или когда измѣняется его физическое состояніе.

т. е., отъ двухъ перемѣнныхъ t и v; такъ что, если температура t и объемъ v измѣняются, то и коэффиціенты c и l подвергаются измѣненіямъ. Но безконечно малымъ приращеніямъ температуры или объема соотвѣтствуютъ точно также безконечно малыя приращенія коэффиціентовъ c и l, такъ что количество теплоты dQ, необходимое для возвышенія температуры тѣла отъ t до $t+dt$ и для увеличенія его объема отъ v до $v+dv$, выразится, пренебрегая безконечно малыми величинами втораго порядка, слѣдующимъ образомъ:

$$dQ = ldv + cdt \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

2) Независимыя перемѣнныя пусть будутъ t и p. Не повторяя разсужденій, совершенно подобныхъ предъидущимъ, мы можемъ написать прямо для dQ слѣдующее выраженіе:

$$dQ = Cdt + hdp \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

C есть теплоемкость при постоянномъ давленіи p и температурѣ t, или короче — *теплоемкость при постоянномъ давленіи*. Коэффиціентъ h, не получившій до сихъ поръ никакого спеціальнаго названія, есть точно также функція двухъ перемѣнныхъ p и t.

3) Независимыя перемѣнныя — v и p.

Количество теплоты dQ, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію, можетъ быть представлено въ этомъ случаѣ посредствомъ

$$dQ = \lambda dv + kdp \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Коэффиціенты λ и k суть функціи v и p; они не носятъ никакого особаго названія.

IV. Взаимная зависимость между шестью коэффиціентами

$$l,\ c,\ C,\ h,\ \lambda,\ k \text{ и } \frac{dv}{dt},\ \frac{dp}{dt},\ \frac{dv}{dp}.$$

Шесть коэффиціентовъ l, c, C, h, λ, k **сооотвѣтствуютъ состоянію тѣла, опредѣляемому двумя изъ трехъ перемѣнныхъ** p, v, t; **между этими шестью коэффиціентами существуетъ зависимость, обнаруживающаяся при замѣнѣ однѣхъ перемѣнныхъ другими.**

1) Чтобы перейти отъ первой системы перемѣнныхъ ко второй, мы замѣтимъ, что такъ какъ v есть функція p и t, то

$$dv = \frac{dv}{dt}dt + \frac{dv}{dp}dp.$$

Подставивъ это значеніе въ выраженіе (2), получимъ

$$dQ = \left(c + l\frac{dv}{dt}\right)dt + l\frac{dv}{dp}dp.$$

Такъ какъ это выраженіе тождественно съ уравненіемъ (3) и перемѣнныя t и p независимы одна отъ другой, то мы сейчасъ же можемъ заключить, что

$$C = c + l\frac{dv}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots (5) \text{ и}$$

$$h = l\frac{dv}{dp} \quad \ldots\ldots\ldots (6).$$

2) Чтобы перейти отъ первой системы перемѣнныхъ къ третьей, достаточно въ выраженіи (2) подставить вмѣсто dt его значеніе

$$\frac{dt}{dv}dv + \frac{dt}{dv}dp$$

и сравнить полученное такимъ образомъ выраженіе dq съ уравненіемъ (4). Мы будемъ имѣть

$$\lambda = l + c\frac{dt}{dv} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$ и

$$k = c\frac{dt}{dp} \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

V. Взаимная зависимость между тремя коэффиціентами

$$\frac{dv}{dt}, \frac{dp}{dt} \text{ и } \frac{dv}{dp}.$$

Первый изъ этихъ коэффиціентовъ $\frac{dv}{dt}$ представляетъ предѣлъ отношенія приращенія объема единицы вѣса къ приращенію температуры, когда эта послѣдняя стремится къ 0, а внѣшнее давленіе p остается постояннымъ. Два другихъ коэффиціента $\frac{dp}{dt}$ и $\frac{dv}{dp}$ имѣютъ аналогичныя же значенія; $\frac{dp}{dt}$ относится къ постоянному объему v, $\frac{dv}{dp}$ къ постоянной температурѣ t.

Эти три коэффиціента суть обратныя величины трехъ другихъ коэффиціентовъ $\frac{dt}{dv}$, $\frac{dt}{dp}$ и $\frac{dp}{dv}$, изъ которыхъ первый относится къ постоянному давленію p, второй къ постоянному объему v и третій къ постоянной температурѣ t.

Между тремя коэффиціентами $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$ и $\frac{dv}{dp}$ существуетъ нѣкоторая зависимость. Будемъ разсма-

тривать, дѣйствительно, температуру t какъ функцію отъ p и v; вообще

$$dt = \frac{dt}{dv}dv + \frac{dt}{dp}dp.$$

Если мы примемъ температуру за постоянную, то $dt = 0$,

$$\frac{dt}{dv}dv + \frac{dt}{dp}dp = 0.$$

Это уравненіе опредѣляетъ измѣненіе объема dv, соотвѣтствующее приращенію давленія dp въ функціи отъ $\frac{dt}{dv}$ и $\frac{dt}{dp}$, такъ что коэффиціентъ $\frac{dv}{dp}$, о которомъ мы только что упомянули, выразится слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{\frac{dt}{dp}}{\frac{dt}{dv}} \text{ или}$$

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dp}{dt}} = -\frac{dv}{dt}\frac{dt}{dp}\ ^{1}) \quad \ldots \quad (9)$$

VI. Опытныя данныя, относящіяся къ этимъ коэффиціентамъ.

Изъ шести коэффиціентовъ l, c, C, h, λ, k только одинъ, а именно теплоемкость при постоянномъ дав-

---

[1]) Это выраженіе будетъ представляться часто; его легко запомнить символически. Стоитъ только написать тождество $\frac{v}{p} = \frac{v}{t} \times \frac{t}{p}$, передъ каждой изъ перемѣнныхъ поставить букву d и измѣнить передъ однимъ изъ членовъ знакъ.

ленiи C, доступенъ непосредственному наблюденiю. Мы обязаны Реньо точными опредѣленiями теплоемкости при постоянномъ давленiи для большаго числа твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ тѣлъ. Добытые имъ результаты имѣютъ громадное значенiе съ точки зрѣнiя термодинамики.

Опытныя данныя, соотвѣтствующiя тремъ коэффиціентамъ $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$ и $\frac{dv}{dp}$, значительно отличаются другъ отъ друга, смотря по тому относятся ли они къ газамъ, жидкостямъ или твердымъ тѣламъ.

1) *Газы.* Обозначивъ черезъ α средній коэффиціентъ расширенiя газа отъ 0 до температуры t, при постоянномъ давленiи p, черезъ v_0 и v объемы, занимаемые тѣмъ же самымъ количествомъ газа при этихъ двухъ температурахъ и томъ же давленiи p, получимъ

$$v = v_0 (1 + \alpha t),$$

$$\frac{dv}{dt} = v_0 \alpha = v \frac{\alpha}{1 + \alpha t} \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

Подъ давленiемъ одной атмосферы для температуры отъ 0 до 100° Реньо даетъ для α слѣдующiя значенiя:

Водородъ	0,003661
Воздухъ	3670
Окись углерода	3669
Углекислота	3710
Закись азота	3719
Сѣрнистая кислота	3903
Синеродъ	3877.

Коэффиціентъ расширенія водорода при постоянномъ давленіи остается неизмѣннымъ въ предѣлахъ отъ 0 до 100°, когда газъ подвергается давленію 4-хъ атмосферъ. Для воздуха коэффиціентъ этотъ, равный 0,003650, подъ давленіемъ 360 миллиметровъ ртути достигаетъ величины 0,003696 подъ давленіемъ 2620 миллиметровъ; коэффиціентъ углекислоты и сѣрнистой кислоты возрастаетъ съ давленіемъ гораздо быстрѣе.

Обозначивъ черезъ α_1 средній коэффиціентъ расширенія газа отъ 0 до температуры t при постоянномъ объемѣ v, черезъ p_0 и p давленія, подъ которыми находится то же количество газа при этихъ двухъ температурахъ и неизмѣнномъ объемѣ, мы будемъ имѣть

$$p = p_0 (1 + \alpha' t)$$

$$\frac{dp}{dt} = p_0 \alpha_1 = p \frac{\alpha'}{1 + \alpha' t} \quad \ldots\ldots (11)$$

Отъ 0 до 100° и при первоначальномъ давленіи, равномъ одной атмосферѣ, Реньо получилъ для α слѣдующія цифры:

Водородъ	0,003667
Воздухъ	3665
Азотъ	3668
Окись углерода	3667
Углекислота	3688
Закись азота	3676
Сѣрнистая кислота	3845
Синеродъ	3829.

Коэффиціентъ этотъ возрастаетъ вмѣстѣ съ давле-

ніемъ для воздуха, а въ особенности для сѣрнистой кислоты.

Подъ первоначальнымъ давленіемъ одной атмосферы коэффиціентъ этотъ почти постоянен отъ 0 до 325° для водорода и углекислоты; напротивъ того онъ весьма замѣтно убываетъ для сѣрнистой кислоты.

Мы обязаны также Реньо обширнымъ рядомъ изслѣдованій надъ сжимаемостью газовъ при постоянной температурѣ; данныя имъ эмпирическія формулы позволяютъ вычислить отношеніе $\frac{dv}{dp}$ для водорода, воздуха, азота и углекислоты при температурѣ, къ которой эти формулы относятся; но гораздо удобнѣе будетъ вывести этотъ коэффиціентъ изъ уравненія (9). Если мы подставимъ въ него вмѣсто $\frac{dv}{dt}$ и $\frac{dp}{dt}$ ихъ значенія изъ выраженій (10) и (11), то получимъ:

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{v}{p}\frac{\alpha}{\alpha'}\frac{1+\alpha' t}{1+\alpha t} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

По поводу этого послѣдняго уравненія мы должны сдѣлать слѣдующее замѣчаніе. Если давленіе возрастаетъ на dp, то, еслибъ газъ слѣдовалъ закону Маріотта, т. е. еслибы произведеніе pv было постояннымъ, измѣненіе обьема его $d_1 v$ было бы:

$$d_1 v = -\frac{v}{p}\,dp$$

и слѣдовательно

$$dv = \frac{\frac{1}{\alpha'} + t}{\frac{1}{\alpha} + t}\, d_1 v.$$

Такимъ образомъ dv превосходитъ d_1v, равняется ему или будетъ менѣе его, смотря потому, въ какомъ отношеніи находятся другъ къ другу α и α' Въ первомъ случаѣ газъ сжимается сильнѣе, чѣмъ того требуетъ законъ Маріотта; это имѣетъ мѣсто для воздуха, азота, углекислоты и вообще всѣхъ остальныхъ газовъ кромѣ водорода, который относится ко второму случаю и отклоняется отъ закона Маріотта въ противоположную сторону. Опыты Реньо надъ расширѐніемъ газовъ отъ теплоты приводятъ къ тѣмъ же результатамъ, какъ и прямые опыты надъ сжатіемъ ихъ при постоянной температурѣ; стоитъ только справиться съ таблицами коэффиціентовъ расширенія α и α', чтобы тотчасъ же замѣтить, въ какую сторону уклоняется газъ отъ закона Маріотта и даже опредѣлить, какъ велико это уклоненіе.

2) *Жидкости.* Коэффиціентъ $\frac{dv}{dt}$ опредѣленъ тоже для многихъ жидкостей.

Коэффиціентъ $\frac{dv}{dp}$ можетъ быть выведенъ изъ опытовъ надъ сжатіемъ жидкостей; если мы обозначимъ черезъ β уменьшеніе единицы объема жидкости, подверженной давленію, равному единицѣ вѣса, то получимъ:

$$-\frac{dv}{vdp} = \beta,$$

откуда

$$\frac{dv}{dp} = -\beta v \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13),$$

причемъ давленіе отнесено къ единицѣ поверхности.

Въ таблицахъ помѣщаются обыкновенно коэффиціенты сжимаемости, отнесенные къ давленіямъ, выраженнымъ въ атмосферахъ; чтобы получить β, должно раздѣлить эти цифры на число 10303, представляющее въ килограммахъ давленіе атмосферы на квадратный метръ.

Коэффиціенты сжимаемости жидкостей до сихъ поръ не опредѣлены еще съ достаточной точностью. Обыкновенно измѣряютъ видимое сжатіе жидкостей; для полученія истиннаго должно прибавить къ нему сжатіе сосуда; но до сихъ поръ не существуетъ еще несомнѣнныхъ данныхъ относительно коэффиціента сжимаемости твердыхъ тѣлъ. Если это затрудненіе будетъ когда нибудь устранено, то коэффиціенты $\frac{dv}{dt}$ и $\frac{dv}{dp}$ будутъ опредѣлены и мы получимъ изъ уравненія (9) непосредственно значеніе $\frac{dp}{dt}$:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{v_0 \alpha}{v} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

3) *Твердыя тѣла.* Значеніе $\frac{dv}{dt}$, точно также какъ для газовъ и жидкостей, дается и въ этомъ случаѣ непосредственнымъ наблюденіемъ. Два другіе коэффиціента $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$ не могутъ быть опредѣлены непосредственно; существуетъ, однако, возможность опредѣлить послѣдній изъ нихъ, $\frac{dv}{dp}$, косвеннымъ путемъ, посредствомъ опыта и при помощи формулъ теоріи *упругости*.

Если мы представимъ себѣ призму, растягиваемую

по длинѣ силою, равною единицѣ вѣса и приложенною къ единицѣ поверхности, то удлиненіе единицы длины выразится, согласно обозначенію Ламе [1]), слѣдующимъ образомъ:

$$c = \frac{1 + \frac{\lambda}{\mu}}{3\lambda + 2\mu},$$

гдѣ λ и μ два параметра, зависящіе отъ вещества призмы. Въ то же время призма претерпѣваетъ поперечное сжатіе; уменьшеніе единицы длины въ поперечномъ направленіи есть:

$$a = \frac{1}{2}\,\frac{\lambda}{\mu}\,\frac{1}{3\lambda + 2\mu}.$$

Уменьшеніе единицы поверхности поперечнаго сѣченія будетъ $2a$ и приращеніе единицы объема призмы отъ растяженія:

$$\theta = c - 2a = \frac{1}{3\lambda + 2\mu}.$$

Если же, напротивъ того, мы будемъ сжимать призму равномѣрнымъ давленіемъ на всю ея поверхность, то уменьшеніе единицы объема для единицы давленія на единицу поверхности будетъ

$$\beta = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} = 3\theta.$$

Опытъ позволяетъ весьма легко опредѣлить c, но такъ какъ *a priori* неизвѣстно, въ какомъ отношеніи другъ къ другу находятся параметры λ и μ, то мы и не имѣемъ возможности вычислить, зная одно только

---

[1]) *Lamé.* Leçons sur la théorie mathém. de l'élasticité. 75.

c, величину β. Хотя Сенъ-Венанъ и доказалъ, что для тѣлъ *вполнѣ изотропныхъ* $\lambda=\mu$, но какія именно тѣла вполнѣ изотропны можетъ рѣшить только опытъ. Изслѣдованія Каньяра-Латура надъ уменьшеніемъ поперечнаго сѣченія растягиваемыхъ металлическихъ прутовъ привели его къ тому же условію $\lambda=\mu$; другіе же опыты Вертгейма надъ измѣненіемъ внутренняго объема растягиваемыхъ латунныхъ и стеклянныхъ трубокъ, напротивъ того, дали въ результатѣ $\lambda=2\mu$. Кирхговъ, изслѣдовавшій скручиванье и сгибаніе закаленныхъ стальныхъ полосъ и Корню, производившій опыты, съ помощью весьма чувствительнаго оптическаго метода, надъ Сенъ-Гобеновскимъ стекломъ, нашли для этихъ двухъ тѣлъ условіе $\lambda=\mu$, характеризующее совершенную изотропность.

Примѣчаніе. Изъ девяти коэффиціентовъ l, c, C, h, λ, k, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$, четыре могутъ быть опредѣлены опытнымъ путемъ независимо отъ какихъ бы то ни было теоретическихъ соображеній. Предположивъ эти четыре коэффиціента, C $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$ извѣстными, остается только пять, l, c, h, λ, k, которые связаны между собой четырьмя уравненіями (5), (6), (7) и (8), такъ что въ дѣйствительности одинъ только изъ девяти коэффиціентовъ остается неизвѣстнымъ. И такъ цѣль, къ которой должно стремиться, есть опредѣленіе одного изъ этихъ коэффиціентовъ. Мы увидимъ далѣе все значеніе этого замѣчанія.

VII. Внутренняя теплота.

Предъидущія выраженія количества теплоты, обусловливающаго безконечно малое измѣненіе тѣла, (2), (3) и (4), совершенно независимы отъ какой бы то ни было гипотезы относительно сущности теплоты и не предполагаютъ никакой связи между израсходованной теплотой и произведенной работой.

Мы видѣли (II), что при расширеніи тѣла, мы можемъ вычислить *a priori* только внѣшнюю работу; внутренняя работа потребляетъ также нѣкоторое количество теплоты и, наконецъ,—если мы примемъ теплоту за особый родъ движенія, — еще часть ея пойдетъ на увеличеніе живой силы непзвѣстнаго движенія, составляющаго сущность теплоты. При безконечно маломъ измѣненіи, внѣшняя работа поглощаетъ количество теплоты $Apdv$; внутренняя же работа и движеніе, обусловливающее температуру тѣла, потребляютъ вмѣстѣ нѣкоторое количество теплоты dU, такъ что

$$dQ = Apdv + dU \quad \ldots\ldots\ldots (15)$$

Мы будемъ называть U внутренней теплотой, причемъ это обозначеніе не опирается ни на какую гипотезу относительно сущности теплоты и внутренней работы [1]).

---

[1]) Функція U была введена въ термодинамику въ 1850 г. Клаузіусомъ (Abhandl. I, 32), который говоритъ объ ней слѣдующее (Ab. VI, 281):

• «Такъ какъ данное мною этой величинѣ опредѣленіе, что она

Сравнивая послѣднее выраженіе dQ съ предъидущими, получимъ новыя соотношенія:

1) Пусть будутъ независимыя перемѣнныя t и v.

Если мы въ предъидущемъ выраженіи подставимъ вмѣсто dU ея значеніе

$$dU = \frac{dU}{dv}\,dv + \frac{dU}{dt}\,dt$$

и сравнимъ полученное такимъ образомъ значеніе dQ съ тождественнымъ ему выраженіемъ (2), то, замѣ-

---

есть сумма дѣйствительно присутствующей въ тѣлѣ теплоты и теплоты, потребленной внутренней работой, слишкомъ длинно, для того чтобъ служить названіемъ, то различные авторы предлагали для нея различные термины. Томсонъ называетъ ее *the mechanical energy of a body in a given state* (механической энергіей тѣла въ данномъ состояніи), а Кирхговъ однимъ словомъ *Wirkungsfunction*. Наконецъ, Цейнеръ въ своемъ сочиненіи: *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie* называетъ эту же самую функцію U *die innere Wärme des Körpers* (внутренняя теплота тѣла).

«Это послѣднее обозначеніе, какъ мнѣ кажется, не вполнѣ выражаетъ значеніе величины U, такъ какъ оно указываетъ только на одну часть ея, представляющую присутствующую въ тѣлѣ теплоту, т. е. живую силу молекулярныхъ движеній, тогда какъ другая часть въ дѣйствительности потреблена внутренней работой и не существуетъ уже какъ теплота. Я не хочу сказать, что Цейнеръ имѣлъ въ виду выразить этимъ названіемъ, что все количество теплоты, обозначаемое черезъ U, существуетъ въ тѣлѣ какъ теплота, названіе это однако могло бы быть понято въ такомъ смыслѣ».

Этого замѣчанія Клаузіуса вполнѣ достаточно, чтобы устранить всякое недоразумѣніе. Мы сохранимъ за функціей U названіе, данное ей Цейнеромъ.

тивъ, что v и t суть перемѣнныя независимыя, получимъ:

$$l = Ap + \frac{dU}{dv} \quad \ldots\ldots\ldots (16)$$

$$c = \frac{dU}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

Производныя отъ l и c по t и v будутъ:

$$\frac{dl}{dt} = A\frac{dp}{dt} + \frac{d^2U}{dvdt}.$$

$$\frac{dc}{dv} = \frac{d^2U}{dtdv}.$$

Вычтя одно изъ другаго эти послѣднія равенства и замѣтивъ, что $\frac{d^2U}{dvdt} = \frac{d^2U}{dtdv}$, получимъ

$$\frac{dl}{dt} - \frac{dc}{dv} = A\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots (18)$$

Это замѣчательное равенство, не зависящее отъ внутренней теплоты и устанавливающее связь между тремя коэффиціентами l, c, p, было получено въ первый разъ Клаузіусомъ [1]).

2) Независимыя перемѣнныя суть t и p.

Подставивъ въ уравненіе (15) вмѣсто dU его значеніе

$$dU = \frac{dU}{dt}dt + \frac{dU}{dp}dp$$

и сравнивъ его съ выраженіемъ dQ, полученнымъ изъ уравненія (3), въ которомъ мы выразили dv въ функціи отъ перемѣнныхъ t и p, т. е. положили

$$dv = \frac{dv}{dt}dt + \frac{dv}{dp}dp,$$

[1]) Abhandlungen. Abh. I.

будемъ имѣть еще два равенства:

$$C = Ap\frac{dv}{dt} + \frac{dU}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (16a)$$

$$h = Ap\frac{dv}{dp} + \frac{dU}{dp} \quad \ldots\ldots \quad (17a)$$

Непосредственно выводимъ отсюда

$$\frac{dC}{dp} = A\frac{dv}{dt} + Ap\frac{d^2v}{dtdp} + \frac{d^2U}{dtdp},$$

$$\frac{dh}{dt} = Ap\frac{d^2v}{dpdt} + \frac{d^2U}{dpdt}.$$

Вычитая, получаемъ

$$\frac{dC}{dp} - \frac{dh}{dt} = A\frac{dv}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (18a)$$

3. Независимыя перемѣнныя суть v и p.

Повторяя совершенно подобныя же вычисленія, получимъ новыя равенства

$$\lambda = Ap + \frac{dU}{dv} \quad \ldots\ldots \quad (16b)$$

$$k = \frac{dU}{dp} \quad \ldots\ldots \quad (17b)$$

$$\frac{d\lambda}{dp} = A + \frac{d^2U}{dvdp},$$

$$\frac{dk}{dv} = \frac{d^2U}{dpdv},$$

$$\frac{d\lambda}{dp} - \frac{dk}{dv} = A \quad \ldots\ldots \quad (81b)$$

Мы въ состояніи будемъ оцѣнить далѣе всю важность этихъ общихъ формулъ, данныхъ Клаузіусомъ [1]).

---

[1]) Abhandl. Abh. IX.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

СОВЕРШЕННЫЕ ГАЗЫ.

I. Внутренняя работа въ газахъ.

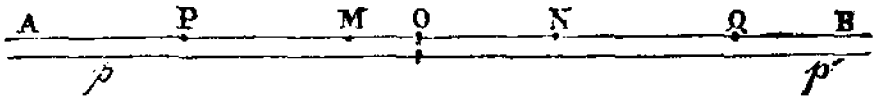
Въ 1844 году Джоуль [1]) повторилъ, съ помощью весьма чувствительныхъ приборовъ, старинный опытъ Гей-Люссака, имѣющій большое значеніе для теоріи газовъ. Онъ взялъ два сосуда равной емкости, соединилъ ихъ трубкой, снабженной краномъ, и погрузилъ въ воду. Въ одномъ изъ нихъ онъ образовалъ пустоту, а другой наполнилъ воздухомъ подъ давленіемъ 22-хъ атмосферъ. Открывъ кранъ между обоими сосудами, онъ нашелъ, что расширеніе газа не сопровождается ни повышеніемъ, ни пониженіемъ температуры воды калориметра. Такъ какъ газъ не производитъ въ этомъ опытѣ никакой внѣшней работы, то слѣдуетъ заключить, что на внутреннюю работу не пошло вовсе тепла или, по крайней мѣрѣ, количество тепла, потребленное ею, на столько ничтожно, что не могло быть опредѣлено

[1]) Philosophical Magazine. 3 sér. t. XXVI. 349. Annales de chimie et de physique, 3 ser., t. XXXV. 118.

калориметромъ. Этотъ замѣчательный результатъ подтвержденъ былъ впослѣдствіи опытами Реньо [1]).

В. Томсонъ предложилъ для доказательства существованія внутренней работы въ газахъ весьма чувствительный пріемъ [2]).

Фиг. 1.



Значительной длины трубка AB (фиг. 1.) состоитъ изъ двухъ частей OA и OB, раздѣленныхъ весьма узкимъ отверстіемъ и погруженныхъ въ водяную баню постоянной температуры. Съ помощію нагнетательнаго насоса, соединеннаго съ концомъ A, пропускаютъ черезъ весь приборъ непрерывную струю газа, выходящую изъ другаго конца прямо на воздухъ. Въ обѣихъ половинахъ трубки, начиная отъ двухъ точекъ, лежащихъ на нѣкоторомъ разстояніи отъ промежуточнаго отверстія, давленіе можно принять постояннымъ; пусть p и p' будутъ давленія, установившіяся въ пространствахъ AM и BN. Количество газа, занимающее пространство MN, заняло бы въ первой половинѣ трубки длину MP, при постоянномъ давленіи p, а во второй половинѣ, подъ

[1]) Mémoires de l'Académie des sciences. t. XXVI. Introduction VI.

[2]) Transactions of the royal Edinb. society. t. XX, 289.—Ann. de chim. et de phys. 3 sér., t. LXIV, 504.

давленіемъ p', длину NQ. Количество газа, занимающее въ извѣстный моментъ объемъ PN, по прошествіи нѣкотораго времени занимаетъ пространство MQ; произведенная, такимъ образомъ, внѣшняя работа будетъ

$$p' \times s \times \mathrm{NQ} - p \times s \times \mathrm{MP},$$

гдѣ s означаетъ поперечное сѣченіе трубки. Обозначивъ черезъ v и v' объемы MP и NQ, мы можемъ внѣшнюю работу написать въ видѣ:

$$p'v' - pv;$$

она соотвѣтствуетъ поглощенной теплотѣ $\mathrm{A}\,(p'v' - pv)$. Если, кромѣ того, мы назовемъ u теплоту, потребленную внутренней работой, то вся поглощенная теплота будетъ

$$q = u + \mathrm{A}\,(p'v' - pv).$$

Если газъ сжимается сильнѣе, чѣмъ того требуетъ законъ Маріотта, т. е. $p'v' > pv$, то потребленная внѣшней работой теплота $\mathrm{A}\,(p'v' - pv)$ можетъ быть непосредственно вычислена съ помощью закона сжимаемости газовъ даннаго Реньо. Въ случаѣ водорода $p'v' < pv$ и внѣшняя работа выдѣляетъ теплоту, которая опять таки можетъ быть вычислена такимъ же способомъ. Количество поглощенной теплоты q можетъ быть измѣрено непосредственно и мы имѣемъ такимъ образомъ всѣ необходимыя данныя для вычисленія u.

Томсонъ и Джоуль [1]) примѣнили на практикѣ этотъ

---

[1]) Philosoph. transactions 1854, vol. CXLIV, 321. Ann. de chim. et de phys. 3 sér., t. LXV, 241.

методъ, замѣнивъ только узкое отверстіе пористой перегородкой. Они нашли, что охлажденіе газа замѣтно пропорціонально разности давленій $p—p'$ и вывели изъ своихъ опытовъ, что количество теплоты, потребляемое внутренней работой, ничтожно для водорода, нѣсколько болѣе для воздуха и гораздо значительнѣе для углекислоты. Такъ какъ этотъ послѣдній газъ наиболѣе удаляется отъ закона Маріотта, то мы можемъ сказать, что къ закону Маріотта ближе всего къ газы, внутренняя работа въ которыхъ наименьшая и совершеннымъ газомъ мы назовемъ такой, который вполнѣ удовлетворяетъ закону Маріотта и характеризуется полнымъ отсутствіемъ внутренней работы.

II. Теплота расширенія совершенныхъ газовъ.

Въ разсматриваемомъ случаѣ теплота, потребленная внутренней работой газа, расширяющагося при постоянной температурѣ, равна 0, т. е. при постоянномъ t

$$\frac{dU}{dv} = 0.$$

При этомъ условіи равенство (16) дастъ немедленно теплоту расширенія газа

$$l = Ap \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19),$$

откуда

$$\frac{dl}{dt} = A\frac{dp}{dt},$$

что вмѣстѣ съ равенствомъ (18) приводитъ къ выраженію

$$\frac{dc}{dv} = 0,$$

***

т. е. *теплоемкость совершеннаго газа при постоянномъ объемѣ не зависитъ отъ его плотности.*

Замѣнивъ въ выраженіи (5) l его предъидущимъ значеніемъ и принявъ во вниманіе уравненіе (10), получимъ:

$$C = c + Ap\frac{v\alpha}{1+\alpha t} \quad \ldots\ldots \quad (20).$$

Но такъ какъ для совершеннаго газа, удовлетворяющаго закону Маріотта и Гей-Люссака

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

то разность обѣихъ теплоемкостей C—*с одного и того же совершеннаго газа есть величина постоянная при какихъ бы то ни было условіяхъ температуры и давленія.*

Равенству (20) можно придать другую въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ болѣе удобную форму:

$$C = c + Apv\frac{1}{\frac{1}{\alpha}+t}.$$

Обозначимъ биномъ $\frac{1}{\alpha}+t$ черезъ T.

$$\frac{1}{\alpha}+t = T.$$

T представляетъ температуру, отсчитываемую на новой скалѣ, нуль которой лежитъ ниже температуры тающаго льда на $\frac{1}{\alpha}$° Ц. Этотъ новый нуль мы будемъ называть *абсолютнымъ нулемъ*, а температуру T *абсолютной температурой*. Если мы примемъ простые постоянные газы за совершенные, то α будетъ

равняться приблизительно $\frac{1}{273}$, такъ что абсолютный нуль будетъ соотвѣтствовать приблизительно —273°Ц.

Принявъ это весьма удобное обозначеніе, мы можемъ написать условіе $\frac{pv}{1+at} = \text{const.}$ въ такомъ, болѣе простомъ, видѣ: $\frac{pv}{T} = \text{const.}$, а уравненію (20) придать форму

$$C = c + A\frac{pv}{T} \ldots\ldots\ldots \quad (21),$$

откуда,

$$l = \frac{C - c}{v} T \ldots\ldots\ldots \quad (22).$$

III. Расширеніе совершенныхъ газовъ безъ варьяціи теплоты.

Количество теплоты dQ, обусловливающее безконечно малое измѣненіе, характеризуемое приращеніями объема единицы вѣса тѣла и температуры, dv и dt, дается, какъ мы уже видѣли, выраженіемъ (2). Если безконечно малое измѣненіе совершается безъ того, чтобы тѣло получало теплоту извнѣ или уступало ее окружающимъ тѣламъ, т. е., какъ говорятъ обыкновенно, *безъ варьяціи теплоты*, то dQ равняется нулю,

$$ldv + cdt = 0.$$

Въ случаѣ совершенныхъ газовъ l дается равенствомъ (22); замѣтивъ при томъ, что dt равняется dT, получимъ:

$$\frac{C - c}{c}\frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = 0.$$

Это уравненіе позволяетъ вычислить пониженіе температуры, сопровождающее безконечно малое приращеніе объема, когда совершенный газъ *расширяется безъ варьяціи теплоты.*

Изслѣдованія Реньо показали, что теплоемкость воздуха и водорода при постоянномъ давленіи есть величина постоянная, не зависящая отъ температуры и плотности; мы видѣли также, что разность $C - c$ тоже не зависитъ отъ температуры и плотности. Мы должны заключить отсюда, что для этихъ двухъ газовъ c не только не зависитъ отъ плотности, что уже было извѣстно и прежде, но также и отъ температуры. Тоже самое можно сказать и объ отношеніи $\frac{C}{c}$, которое мы будемъ обозначать черезъ m

$$\frac{C}{c} = m.$$

Предъидущее равенство можетъ быть написано теперь слѣдующимъ образомъ:

$$(m-1)\frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = 0,$$

а такъ какъ m есть величина постоянная, то интегрированіе даетъ немедленно

$$Tv^{m-1} = \text{const.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (23).$$

Это условіе показываетъ, въ какой связи находятся между собой объемъ и температура, когда совершенный газъ расширяется безъ варьяціи теплоты.

Но въ случаѣ совершенныхъ газовъ

$$\frac{pv}{T} = \text{const.}$$

Исключивъ изъ этихъ двухъ уравненій послѣдовательно v и T, получимъ для закона расширенія совершенныхъ газовъ безъ варьяціи теплоты два новыхъ выраженія:

$$Tp^{\frac{1-n}{m}} = \text{const.} \quad \ldots\ldots \quad (24)$$

$$pv^m = \text{const.} \quad \ldots\ldots \quad (25)$$

Эта послѣдняя формула дана была первоначально Лапласомъ и Пуассономъ, впослѣдствіи же она была доказана еще Клаузіусомъ [1]), Ричемъ [2]) и Бурже [3]).

Слѣдующая таблица содержитъ величины коэффиціента m, опредѣленныя для постоянныхъ газовъ различными наблюдателями:

Воздухъ	1,35	Клеманъ и Дезормъ.
	1,37	Гей-Люссакъ и Вельтеръ.
	2,4196	Массонъ [4]).
	1,41	Казенъ [5]).
Водородъ	1,376	Массонъ.
	1,41	
Кислородъ . . .	1,41	Казенъ.
Азотъ.	1,41	
Окись углерода .	1,41	

[1]) Abhandlungen. Abh. I.

[2]) Théorie générale des effets dynamiques de la chaleur (Journ. de Mathém. pures et appliquées, t. XVIII).

[3]) Théorie math. des effets dynamiques de la chaleur. (Ann. de chim. et de phys. 3-sér., t. LVI, 257).

[4]) Ann. de ch. et de phys. 3-sér., t. LIII, 257.

[5]) Ibid., 3-me sér., t. LXVI, 206.

IV. Скорость звука въ совершенныхъ газахъ.

Представимъ себѣ неопредѣленный цилиндръ, поперечное сѣченіе котораго равно единицѣ, и предположимъ, что вставленный въ него поршень, находящійся у передняго отверстія, перемѣщается на безконечно малую величину ε въ безконечно малое время θ. Если мы обозначимъ черезъ V скорость звука, то онъ распространится во время безконечно малаго перемѣщенія поршня на разстояніе $V\theta$; а такъ какъ поперечное сѣченіе равно единицѣ, то объемъ газа $V\theta = v$ уменьшился на $\varepsilon = -dv$. Если $\triangle$ означаетъ массу единицы объема газа, то приращеніе давленія dp, происходящее отъ безконечно малаго перемѣщенія поршня, приводитъ въ движеніе массу газа $\varepsilon\triangle$ и сообщаетъ ему по прошествіи времени θ скорость V. На основаніи извѣстной теоремы

$$dp = \varepsilon\triangle\frac{V}{\theta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (26).$$

А такъ какъ θ равняется $\frac{v}{V}$, и $\varepsilon = -dv$, то

$$dp = -\triangle\frac{V^2}{v}\,dv \quad \ldots\ldots \quad (27).$$

Эта формула относится какъ къ газамъ, такъ и къ жидкостямъ.

Въ случаѣ совершенныхъ газовъ мы получимъ значеніе dp, дифференцируя выраженіе (25):

$$dp = -\frac{mp}{v}\,dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad (25a).$$

Изъ этихъ двухъ выраженій dp, получимъ для скорости звука въ совершенныхъ газахъ:

$$V = \sqrt{\frac{p}{\triangle} m}.$$

Предъидущее доказательство прилагается и къ распространенію звука въ неопредѣленной массѣ газа.

Представимъ себѣ, дѣйствительно, сферу радіуса r, претерпѣвающую послѣдовательно расширеніе и сжатіе; возьмемъ на этой сферѣ элементъ ω и посмотримъ, что происходитъ вслѣдствіе безконечно малаго перемѣщенія ε элемента ω внутри конуса, основаніе котораго есть элементъ ω, а вершина лежитъ въ центрѣ сферы. Приращеніе давленія dp приводитъ въ движеніе массу газа $\omega\varepsilon\triangle$ и сообщаетъ ему, по прошествіи времени θ, скорость V:

$$dp = \omega\varepsilon\triangle\frac{V}{\theta}.$$

Съ другой стороны формула (25a) даетъ:

$$dp = \frac{mp}{v}\omega\varepsilon.$$

Объемъ v, въ этомъ случаѣ, есть разность объемовъ двухъ подобныхъ конусовъ, имѣющихъ общую вершину въ центрѣ сферы и высоты r и $r + V\theta$; объемъ малаго конуса есть $\frac{1}{3} r\omega$, объемъ втораго $\frac{1}{3} r\omega \frac{(r + V\theta)^3}{r^3}$, откуда

$$v = \frac{1}{3}\frac{\omega}{r^3}\left[(r + V\theta)^3 - r^3\right]$$

$$dp = mp \frac{3r^2\omega\varepsilon}{(r+V\theta)^3 - r^3}.$$

Произведя на самомъ дѣлѣ вычисленіе и пренебрегая степенями θ, высшими первой, будемъ имѣть:

$$dp = \frac{mpV\theta}{\omega\varepsilon};$$

а сравнивъ это выраженіе dp съ первымъ, получимъ предъидущую формулу:

$$V = \sqrt{\frac{p}{\triangle} m}.$$

Дюгамель первый показалъ въ 1839 году, что движеніе распространяется въ трубкѣ съ тою же скоростью, какъ и въ неограниченной жидкости.

Мы можемъ также легко вычислить сопротивленіе, представляемое движущеюся жидкостью колеблющейся поверхности. Мы имѣемъ дѣйствительно (26):

$$dp = \triangle V \frac{\varepsilon}{\theta}.$$

Но $\frac{\varepsilon}{\theta}$ есть скорость перемѣщенія поршня; обозначивъ ее черезъ u, получимъ:

$$dp = uV\triangle.$$

Внутреннее основаніе поршня, обращенное къ движущейся жидкости, выдерживаетъ давленіе $p+dp$; если внѣшнее давленіе остается равнымъ p, то dp будетъ избытокъ давленія, измѣряющій представляемое жидкостью сопротивленіе движенію поршня. Если поршень находится въ срединѣ цилиндра, причемъ воздухъ съ одной стороны его сгущенъ, а съ

другой разрѣженъ, то давленія на его поверхности будутъ соотвѣтственно $p+dp$ и $p-dp$,—равнодѣйствующая ихъ $2dp$ служитъ тогда мѣрою сопротивленія жидкости. И такъ сопротивленіе жидкости пропорціонально скорости колебанія тѣла, скорости распространенія звука и плотности жидкости.

Бурже выяснилъ, въ недавно появившейся работѣ [1]), вліяніе сопротивленія воздуха на колебательное движеніе перепонокъ и показалъ, что опытъ весьма близко согласуется съ теоріей, если въ уравненіе движенія упругихъ перепонокъ введенъ будетъ членъ, представляющій сопротивленіе воздуха, пропорціональное скорости.

Выраженіе (28) есть формула Ньютона съ поправкой Лапласа; она позволяетъ вычислить отношеніе теплоемкостей совершеннаго газа,

$$m = V^2 \frac{\Delta}{p}.$$

Пусть будетъ ω вѣсъ одного кубическаго метра газа и g ускореніе силы тяжести, тогда

$$\Delta = \frac{\omega}{g},$$

$$m = V^2 \frac{\omega}{gp}.$$

На основаніи опытовъ Ренью скорость распространенія звука въ воздухѣ при нулѣ градусовъ, $V = 330{,}6$ метр., далѣе $\omega = 1{,}2932$ кил., $g = 9{,}8088$ метр.,

---

[1]) Influence de la résistance de l'air dans le mouvement vibratoire des corps sonores (Comptes rendus, t. LXXII, 360).

p=10333 кил. при нормальномъ давленіи. Величина m, выведенная изъ опытовъ Реньо надъ скоростью распространенія звука въ воздухѣ, есть

$$m = 1{,}3945.$$

Изслѣдованія Молля и Ванъ-Бека приводятъ къ величинѣ

$$m = 1{,}4078;$$

опыты же Дюлонга даютъ

$$m = 1{,}4172.$$

V. Опредѣленіе механическаго эквивалента теплоты по способу Майера, основанному на свойствахъ газовъ.

Если извѣстны объ теплоемкости и вѣсъ единицы объема газа, то съ помощью уравненія (20) можно опредѣлить механическій эквивалентъ теплоты; таковъ методъ, указанный Ю. Р. Майеромъ въ 1842 г.

Для температуры тающаго льда уравненіе это дастъ

$$\frac{1}{A} = E = \frac{pv\alpha}{C-c};$$

откуда, такъ какъ $\frac{C}{c} = m$, и $c = \frac{C}{m}$,

$$E = \frac{pv\alpha}{C} \cdot \frac{m}{m-1}.$$

Для атмосфернаго воздуха v представляетъ объемъ 1 килогр. этого газа въ кубическихъ метрахъ. На основаніи опытовъ Реньо $v = \frac{1}{1{,}2932}$, подъ нормальнымъ давленіемъ p=10333 кил.; α=0,00367.

Вычисленіе, произведенное первоначально Майеромъ, причемъ для теплоемкости воздуха онъ принималъ число, данное Деларошемъ и Бераромъ, привело его къ величинѣ 365. Съ тѣхъ поръ весьма точные опыты Реньо дали для теплоемкости воздуха C, между —30° и +10°, число 0,23771; слѣдующая таблица содержитъ различныя значенія E, вычисленныя съ помощью этой цифры и различныхъ величинъ *m*

m		E
1,4196	(Массонъ)	417,3
1,4172	(Дюлонгъ)	419,0
1,41	(Казенъ)	424,2
1,4078	(Мольи Ванъ Бекъ) .	425,8
1,3945	(Реньо)	436,0.

Опыты Реньо даютъ для теплоемкости воздуха отъ 0 до 200°, C=0,23751; легко убѣдиться, что это новое значеніе C, будучи введено въ формулу, измѣнитъ предъидущія числа только въ первомъ десятичномъ знакѣ.

Произведя подобное же вычисленіе для простыхъ постоянныхъ и для газовъ окиси углерода, мы получимъ опять таки число, весьма мало отличающееся отъ 425, принимаемаго, на основаніи опытовъ Джоуля, за самое вѣроятное значеніе механическаго эквивалента теплоты. Опыты Реньо надъ скоростью звука заставляютъ однако думать, что эта величина нѣсколько меньше дѣйствительной.

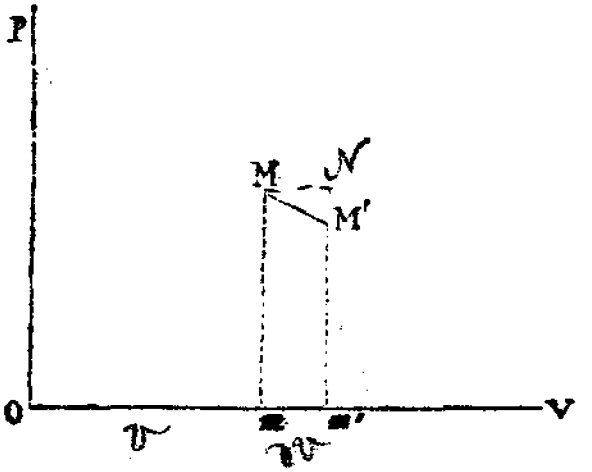
ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

ТЕОРЕМА КАРНО.

I. Графическое изображеніе внѣшней работы.

Температура тѣла, вообще, совершенно опредѣлена, если даны объемъ v единицы вѣса тѣла и внѣшнее давленіе p. Возьмемъ двѣ прямоугольныя оси OV и OP (фиг. 2). На первой изъ нихъ отложимъ абс-

Фиг. 2.



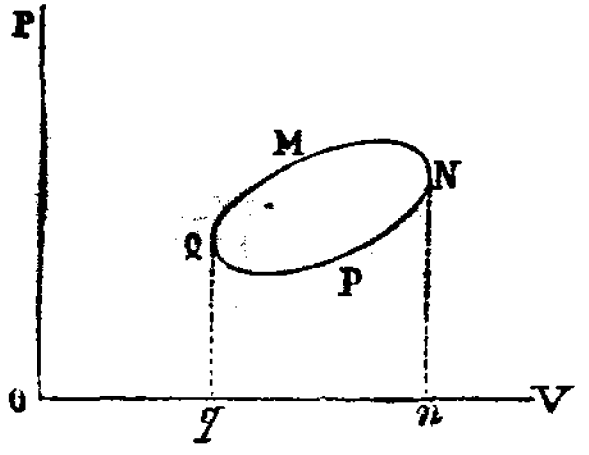
циссу $Om = v$ и въ точкѣ m возставимъ ординату $mM = p$. Вершина M этой ординаты соотвѣтствуетъ данному состоянію тѣла. Если объемъ тѣла увеличится на безконечно малую величину, то точка M займетъ положеніе M′, безконечно близкое къ первоначальному, причемъ $Om' = v + dv$, $M'm' = p + dp$, а

произведенная тѣломъ внѣшняя работа pdv выразится площадью $MM'mm'$.

Обратно, если тѣло сжимается и отъ объема $v+dv$ возвращается къ первоначальному объему v, то и точка M' перемѣщается въ M; внѣшняя работа, соотвѣтствующая этому сжатію, выразится точно также площадью $MM'mm'$.

Если мы согласимся внѣшнюю работу, производимую расширеніемъ тѣлъ, брать съ положительнымъ знакомъ, а работу, соотвѣтствующую сжатію, съ отрицательнымъ, то легко доказать, что внѣшняя работа, производимая, въ то время какъ наша точка M описываетъ замкнутую кривую MNPQ, выразится площадью, ограниченною этой кривой (фиг. 3).

Фиг. 3.



Проведемъ дѣйствительно къ этой кривой касательныя, параллельныя оси давленій. Когда точка пробѣгаетъ дугу QMN, то внѣшняя работа выразится посредствомъ площади $QMNnq$, взятой съ положительнымъ знакомъ; когда же точка движеніемъ своимъ

описываетъ кривую NPQ, то внѣшняя работа соотвѣтствуетъ площади NPQ*qn* съ отрицательнымъ знакомъ. Алгебрическая сумма этихъ двухъ площадей есть площадь, ограниченная кривой MNPQ. Произведеніе этой площади на калорическій эквивалентъ работы A равняется количеству теплоты, расходуемому на преодолѣніе внѣшняго давленія, въ то время какъ точка M описываетъ замкнутую кривую MNPQ.

Способъ графическаго изображенія внѣшней работы данъ былъ въ первый разъ Клапейрономъ [1]).

II. Изотермическія линіи.

Если тѣло претерпѣваетъ такое измѣненіе, что температура его остается постоянной, то кривой, описываемой при этомъ точкой M, дано было Ранкиномъ названіе *изотермической линіи* или *изотермы* [2]). Въ случаѣ совершенныхъ газовъ, изотермическія линіи суть равносторонніе гиперболы, опредѣляемыя уравненіемъ $pv = \text{const.}$, выражающимъ законъ Маріотта.

Легко представить себѣ, что температура тѣла поддерживается постоянной, тогда какъ объемъ и давленіе совмѣстно измѣняются; достаточно предположить для этого, что тѣло находится въ непосред-

---

[1]) Journal de l'École polytechn. 1834, cah. XIV.

[2]) Введенное въ 1817 г. Гумбольдтомъ въ науку названіе *изотермовъ*, было принято всѣми физиками; мы избѣжимъ всякаго смѣшенія понятій, сохранивъ въ термодинамикѣ названіе *изотермическихъ* линій.

ственномъ соприкосновеніи съ другимъ тѣломъ S, масса котораго безконечно велика относительно перваго, а температура постоянна.

III. Адіабатическія линіи.

Когда тѣло подвергается нѣкоторому измѣненію, при которомъ оно не получаетъ теплоты извнѣ и не уступаетъ ея окружающимъ тѣламъ, т. е. если мы представимъ себѣ, что тѣло находится въ пространствѣ, совершенно лишенномъ теплопроводности, то кривая, описываемая въ этомъ случаѣ точкой M, носитъ, данное ей Ранкиномъ, названіе *адіабатической линіи*. Въ случаѣ совершенныхъ газовъ адіабатическія линіи суть гиперболическія кривыя, опредѣляемыя уравненіемъ $pv^m = \text{const.}$, гдѣ m есть отношеніе теплоемкостей.

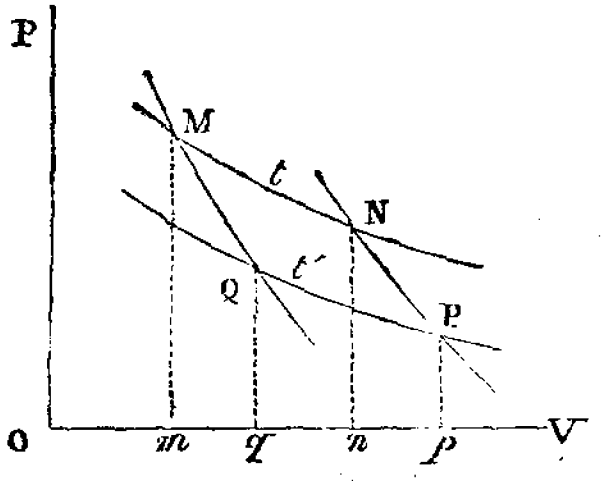
Когда точка M описываетъ адіабатическую кривую, то мы говоримъ, что измѣненія происходятъ *безъ вариаціи теплоты*, т. е. мы этимъ сокращенно выражаемъ, что тѣло не получаетъ теплоты извнѣ и не уступаетъ ея окружающимъ тѣламъ.

IV. Циклъ Карно.

Возьмемъ двѣ изотермическія линіи MN и QP, соотвѣтствующія двумъ различнымъ температурамъ t и t', причемъ t' менѣе t. MQ и NP суть двѣ адіабатическія линіи и пусть точка M описываетъ криволинейный параллелограммъ MNPQM (фиг. 4).

Циклъ проходимыхъ тѣломъ измѣненіи распадается такимъ образомъ на четыре отдѣльныхъ періода.

(Фиг. 4).



1) Когда точка наша описываетъ дугу MN, объемъ возрастаетъ, давленіе уменьшается, температура остается постоянной, т. е. мы предполагаемъ, что тѣло находится въ соприкосновеніи съ неопредѣленной массой S, вполнѣ теплопроводной и имѣющей постоянную температуру t. Масса S уступаетъ тѣлу во время этого перваго періода нѣкоторое количество теплоты Q.

2) Отъ N до P тѣло расширяется безъ варіаціи теплоты, т. е. не находясь въ соприкосновеніи съ какими бы то ни было проводниками. Температура понижается при этомъ отъ t до t'.

3) Отъ P до Q давленіе возростаетъ, объемъ уменьшается, но температура остается непзмѣнною, т. е. тѣло находится при этомъ въ соприкосновеніи съ неопредѣленной массой S'; этой массѣ S', имѣющей

постоянную температуру t', оно уступаетъ количество теплоты Q'.

4) Отъ Q до M давленіе возростаетъ, объемъ уменьшается, а температура тѣла возвышается отъ t' до t безъ всякой варіаціи теплоты.

Проходя черезъ весь циклъ измѣненій, тѣло отнимаетъ нѣкоторое количество теплоты Q отъ массы S, уступаетъ количество теплоты Q' массѣ S' и производитъ при этомъ внѣшнюю работу, представляемую площадью криволинейнаго параллелограмма MNPQ.

Циклъ этотъ обладаетъ замѣчательнымъ свойствомъ, а именно: онъ можетъ быть пройденъ также и въ обратномъ порядкѣ, причемъ точка M опишетъ эту фигуру въ направленіи MQPNM. Такой циклъ называется *обратимымъ*.

Послѣдовательныя измѣненія будутъ имѣть тогда мѣсто въ слѣдующемъ порядкѣ.

1) Отъ M до Q тѣло расширяется безъ варіаціи теплоты и охлаждается; температура понижается при этомъ отъ t до t'.

2) Отъ Q до P тѣло расширяется при постоянной температурѣ t' и получаетъ отъ массы S' количество теплоты Q'.

3) Отъ P до N тѣло подвергается сжатію и нагрѣвается безъ варіаціи теплоты, а температура возвышается отъ t' до t.

4) Отъ N до M тѣло снова подвергается сжатію и поддерживается при постоянной температурѣ t, причемъ оно уступаетъ массѣ S количество теплоты Q.

Послѣ того, какъ тѣло прошло чрезъ полный циклъ измѣненій MQPNM, количество теплоты Q′, полученное отъ S′, вмѣстѣ съ теплотой, произведенной внѣшней работой, измѣряемой площадью криволинейнаго параллелограмма, будетъ равняться количеству теплоты Q, уступленному массѣ S.

Циклъ этотъ, опредѣляемый съ одной стороны двумя изотермическими, а съ другой двумя адіабатическими линіями, былъ введенъ въ науку Сади Карно[1]).

Въ сочиненіи своемъ, появившемся въ 1824 г., подъ заглавіемъ: Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance par S. Carnot, онъ выразилъ впервые мысль о предъидущемъ циклѣ, разсмотрѣніе котораго имѣетъ основное значеніе въ термодинамикѣ.

Плодотворная мысль Карно, не смотря на разъясненія Клапейрона, помѣщенная въ Journal de l'Ecole polytechnique 1834 г., долго оставалась въ забвеніи. Начиная только съ 1849 г. изслѣдованія Томсона [2]), Клаузіуса и Ранкина привлекли вниманіе ученыхъ на принципъ, установленный С. Карно.

V. Теорема Карно.

Когда два тѣла подвергаются ряду измѣненій, составляющихъ циклъ Карно, между одними и

---

[1]) Біографическія свѣдѣнія о немъ см. у *P. de St. Robert* въ его Principes de thermodynamique.

[2]) Transactions of the royal Edinb. society 1849, t. XVI 541. Ann. de chim. et de phys., 3 sér. t. XXXV, 248.

тьми же предѣлами температуры, то одному и тому же количеству перенесенной теплоты соотвѣтствуетъ одно и тоже количество произведенной работы, каково бы ни было тѣло, подвергаемое измѣненіямъ.

Пусть два тѣла проходятъ циклъ Карно между одними и тѣми же предѣлами температуры t и t'; мы должны доказать, что если тѣла эти переносятъ одно и тоже количество теплоты Q' съ S на S', то работа, произведенная этими тѣлами, будетъ одна и таже. Допустимъ, что это невѣрно и что работа Q, произведенная первымъ тѣломъ, превосходитъ работу Q', произведенную вторымъ.

Заставимъ первое тѣло измѣняться въ направленіи MNPQM; при этомъ произведена будетъ работа θ и перенесено количество теплоты Q' съ S на S'. Другое тѣло, измѣняясь въ противуположномъ направленіи, т. е. въ направленіи MQPNM, перенесетъ количество теплоты Q' съ S' на S, при чемъ израсходована будетъ работа θ'. Предположивъ, что оба тѣла связаны между собой такимъ образомъ, что двѣ предъидущія операціи слѣдуютъ непосредственно одна за другой, конечное состояніе системы будетъ совершенно тожественно съ тѣмъ, чѣмъ оно было въ началѣ и работа $\theta - \theta'$ будетъ произведена при этомъ безъ всякой затраты теплоты, что совершено невозможно.

VI. Доказательство Клаузіуса.

Клаузіусъ [1]) далъ для теоремы Карно другое доказательство, основанное на слѣдующемъ, выведенномъ изъ наблюденій, положеніи:

Теплота не можетъ переходить сама собой съ болѣе холоднаго тѣла на болѣе теплое.

Представимъ себѣ два тѣла, проходящія циклъ Карно, между одними и тѣми же предѣлами температуры; они производятъ ту же самую работу, но переносятъ съ S на S' неравныя количества теплоты. Положимъ напримѣръ, что количество теплоты Q', перенесенное первымъ тѣломъ, менѣе количества теплоты Q_1, перенесеннаго вторымъ.

Заставимъ дѣйствовать первое тѣло въ направленіи MNPQM, причемъ произведена будетъ работа θ и перенесено количество теплоты Q' съ S на S'. Второе тѣло заставимъ дѣйствовать въ обратномъ направленіи, т. е. въ направленіи MQPNM, причемъ израсходована будетъ работа θ и перенесено количество теплоты Q_1 съ S' на S. Предположивъ далѣе, что оба тѣла соединены между собою такимъ образомъ, что эти двѣ операціи слѣдуютъ непосредственно одна за другой, мы должны будемъ допустить, что количество теплоты $Q_1 - Q'$ перенесено было само собою съ болѣе холоднаго тѣла S' на болѣе теплое S, при-

---

[1]) Abhandl. I, IV и VII.

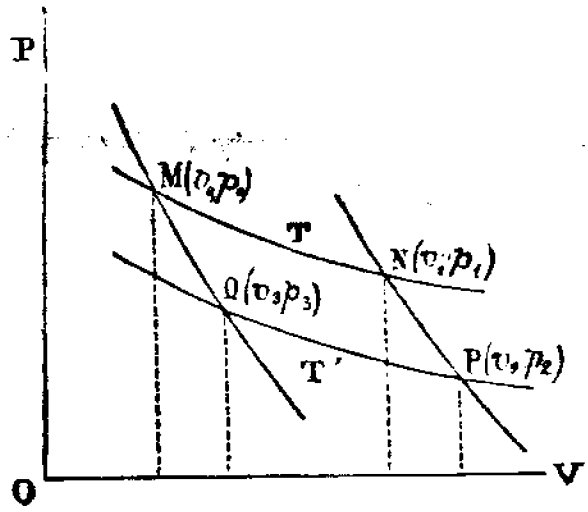
чемъ не было ни произведено, ни затрачено работы, а это противорѣчитъ предъидущему положенію.

VII. Выводы изъ теоремы Карно.

Работа, производимая тѣломъ, претерпѣвающимъ измѣненія по циклу Карно, между двумя опредѣленными температурами, зависитъ только отъ перенесенной теплоты и совершенно независима отъ свойствъ дѣйствующаго тѣла. Предположимъ, что мы заставляемъ работать совершенный газъ, свойства котораго намъ уже извѣстны (гл. II), и постараемся вычислить колличество превращенной въ работу теплоты въ функціи отъ перенесенной теплоты и предѣльныхъ температуръ.

Пусть (фиг. 5) MNPQ будетъ представлять циклъ

(Фиг. 5).



Карно, опредѣляемый двумя изотермическими линіями MN и PQ и двумя адіабатическими NP и MQ. Обозначимъ черезъ T и T' абсолютныя температуры на изо-

термическихъ линіяхъ MN, PQ, т. е. неизмѣнныя температуры двухъ безконечныхъ массъ S и S′, въ непосредственномъ соприкосновеніи съ которыми находится газъ, претерпѣвающій измѣненія MN и PQ.

Обозначимъ черезъ v_0 и p_0 координаты точки M, v_1, p_1 будутъ соотвѣтствовать точкѣ N, v_2, p_2—точкѣ P и наконецъ v_3, p_3—точкѣ Q.

Прослѣдимъ полный циклъ измѣненій совершеннаго газа.

1) Отъ M до N газъ получаетъ отъ массы S количество теплоты Q, эквивалентное внѣшней работѣ, произведенной при постоянной температурѣ T, въ то время какъ объемъ газа возрастаетъ отъ v_0 до v_1 и

$$Q = Ap_0 v_0 \log\left(\frac{v_1}{v_0}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\alpha)$$

2. Отъ N до P газъ расширяется безъ варіаціи теплоты, причемъ по формулѣ (23)

$$Tv_1^{m-1} = T'v_2^{m-1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\beta)$$

гдѣ m извѣстное отношеніе $\frac{C}{c}$.

3) Отъ P до Q газъ уступаетъ массѣ S′ такое количество теплоты Q′, какое было бы необходимо для того, чтобъ онъ могъ подвергнуться при постоянной температурѣ обратному измѣненію QP; по формулѣ (1)

$$Q' = Ap_3 v_3 \log\left(\frac{v_2}{v_3}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\gamma)$$

4) Отъ Q до M газъ расширяется безъ варіаціи теплоты, причемъ по формулѣ (23)

$$T'v_3^{m-1} = Tv_0^{m-1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\delta)$$

Раздѣливъ почленно равенство (β) на (δ), получимъ

$$\frac{v_1}{v_0}=\frac{v_2}{v_3}$$

Поступая точно также съ равенствами (α) и (γ) и принявъ во вниманіе предъидущее условіе, будемъ имѣть

$$\frac{Q}{Q'}=\frac{p_0 v_0}{p_3 v_3}.$$

А такъ какъ совершенные газы удовлетворяютъ закону Маріотта и Гей-Люссака, т. е. для нихъ

$$\frac{p_0 v_0}{T}=\frac{p_3 v_3}{T'},$$

то

$$\frac{Q}{Q'}=\frac{T}{T'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

Это равенство не зависитъ отъ свойствъ тѣла, посредствомъ котораго теплота превращается въ работу. Если мы массу S назовемъ вмѣстѣ съ Сади Карно *очагомъ*, а массу S' *холодильникомъ*, то получимъ слѣдующее общее положеніе.

Когда тѣло слѣдуетъ въ своихъ измѣненіяхъ циклу Карно, то количества теплоты, уступленной очагомъ, и перенесенной въ холодильникъ относятся между собой какъ абсолютныя температуры очага и холодильника.

Превращенное въ работу количество теплоты есть Q—Q'; на основаніи равенства (29) имѣемъ

$$\frac{Q-Q'}{Q'}=\frac{T-T'}{T'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (30)$$

$$\frac{Q-Q'}{Q}=\frac{T-T'}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

Называя, вмѣстѣ съ Сади Карно, разность температуръ $T-T'$ *паденіемъ температуры*, мы можемъ высказать слѣдующія два положенія:

Когда измѣненія тѣла управляются цикломъ Карно, то количество превращенной въ работу теплоты относится къ теплотѣ, уступленной холодильнику, точно также какъ паденіе температуры относится къ абсолютной температурѣ холодильника.

Когда тѣло проходитъ циклъ Карно, то количество превращенной въ работу теплоты относится къ количеству теплоты, почерпнутой изъ очага, точно также какъ паденіе температуры относится къ абсолютной температурѣ очага.

Равенству (29) можетъ быть придана другая форма, употребленная въ первый разъ Клаузіусомъ:

$$\frac{Q}{T}-\frac{Q'}{T'}=0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (32).$$

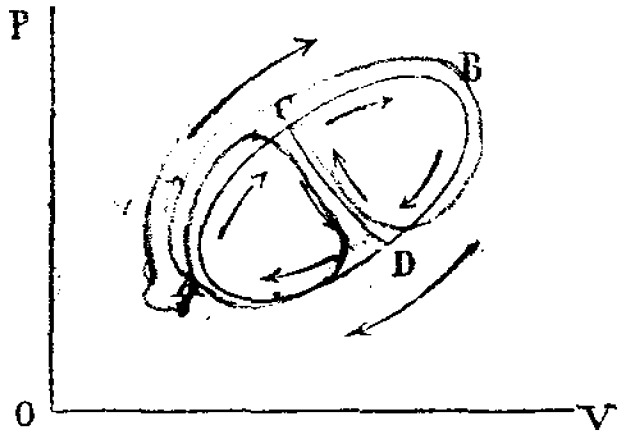
VIII. Распространеніе теоремы Карно на замкнутые обратимые циклы вообще.

Клаузіусъ показалъ, что предъидущіе результаты, выведенные для цикла Карно, примѣняются ко всякимъ *замкнутымъ обратимымъ цикламъ*.

Мы должны сдѣлать предварительное замѣчаніе относительно разложенія замкнутаго цикла. Пусть ABCD будетъ такой циклъ (фиг. 6). Представимъ себѣ теперь нѣкоторое измѣненіе тѣла, изображаемое линіей CD, пересѣкающей замкнутый контуръ ABCD.

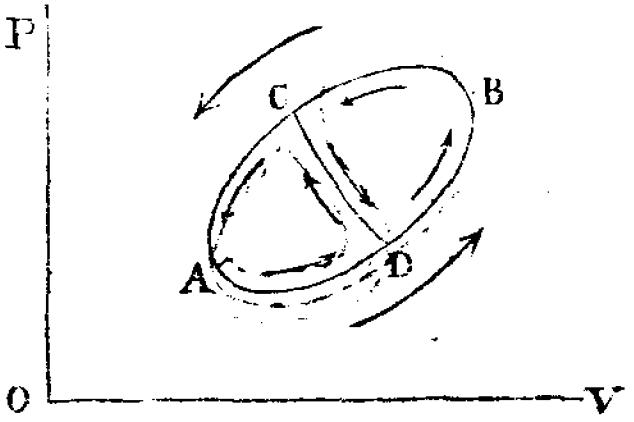
Положимъ, напримѣръ, что, заставляя тѣло измѣняться въ направленіи CD, мы должны сообщить ему нѣкоторое количество теплоты q, при обратномъ измѣненіи

Фиг. 6.



DC тоже количество теплоты q будетъ уступлено окружающимъ тѣламъ. Оба противуположныя другъ другу измѣненія CD и DC, слѣдовательно, совершенно точно уравновѣшиваются и количество теплоты, необходимое для ихъ произведенія, равно нулю. Такимъ образомъ мы можемъ замѣнить данный циклъ,

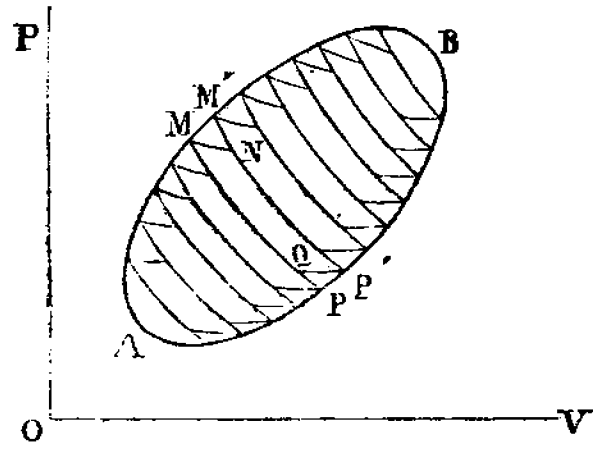
Фиг. 7.



ACBD двумя другими ACDA и CBDC, т. е. разложить данный циклъ на два другихъ. Если данный циклъ ACBD обратимъ, то и составляющіе его циклы ACDA и CBDC также обратимы, какъ это видно изъ фиг. 6 и 7.

Возьмемъ теперь обратимый циклъ AB (фиг. 8).

Фиг. 8.



Проведемъ въ безконечно близкомъ другъ отъ друга разстояніи множество адіабатическихъ линій, каковы MP, M′P′; данный циклъ разложится, такимъ образомъ, на безконечное множество цикловъ, подобныхъ MM′P′P. Проведя затѣмъ черезъ точки M и P′ изотермическія линіи, мы увидимъ, что замкнутый обратимый циклъ MM′P′P раздагается на три замкнутые обратимые цикла MM′N, MNP′Q, P′PQ

Пусть будетъ T температура, соотвѣтствующая точкѣ M, dQ количество теплоты, которое должно сообщить тѣлу для произведенія безконечно малаго измѣненія MM′, δQ количество теплоты, обусло-

вливающее измѣненіе по изотермической линіи MN. Точно также пусть будетъ T′ абсолютная температура, соотвѣтствующая точкѣ P′, dQ' количество теплоты, которое необходимо сообщить тѣлу для произведенія безконечно малаго измѣненія PP′, $\delta Q'$ количество теплоты, обусловливающее измѣненіе по изотермической линіи QP′.

Такъ какъ MNP′Q есть циклъ Карно, то мы имѣемъ, на основаніи равенства (32),

$$\frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q'}{T'} = 0,$$

а слѣдовательно для суммы всѣхъ цикловъ, подобныхъ MNP′Q′,

$$\int \frac{\delta Q}{T} - \int \frac{\delta Q'}{T} = 0.$$

Когда тѣло проходитъ полный замкнутый циклъ AB, то производимая, при этомъ, внѣшняя работа есть площадь, ограниченная этой кривой; эта площадь отличается отъ суммы элементарныхъ площадей, какова MNP′Q, на безконечно малую величину, равную суммѣ безконечно малыхъ треугольниковъ MM′N, PP′Q,... Но если работа, представляемая треугольникамъ MM′N, на столько мала, что ею можно пренебречь, то легко доказать, что такова же будетъ и разность $dQ - \delta Q$. Дѣйствительно, когда тѣло проходитъ циклъ MM′NM, то вся израсходованная теплота приводится къ $dQ - \delta Q$, такъ какъ сторона MN криволинейнаго треугольника есть линія адіабатическая; а эта теплота пропорціональна произ-

веденной работѣ, т. е. площади MM'N, что и требовалось доказать.

Изъ этого слѣдуетъ, что вмѣсто δQ и $\delta Q'$ мы можемъ поставить dQ и dQ' и написать

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T'} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (33)$$

или короче

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (34),$$

считая положительными количества теплоты, получаемыя и отрицательными—уступаемыя тѣломъ.

Эта формула дана Клаузіусомъ, какъ самое общее выраженіе теоремы Карно въ случаѣ замкнутаго обратимаго цикла.

IX. Необратимые циклы.

Циклъ всегда бываетъ обратимымъ, когда тѣло, претерпѣвающее измѣненіе, находится въ соприкосновеніи съ другими тѣлами, температура которыхъ отличается безконечно мало отъ его собственной и давленіе оказываемое тѣломъ, отличается безконечно мало отъ наружнаго. При такихъ условіяхъ, дѣйствительно, если тѣло заимствуетъ отъ окружающихъ тѣлъ, играющихъ роль очаговъ, безконечно малое количество теплоты, то достаточно предположить, что температура этихъ тѣлъ понизилась на безконечно малую величину, для того чтобъ они превратились въ холодильники и произвели измѣненіе, обратное предъидущему. Точно также, если давленіе тѣла превосхо-

дитъ внѣшнее давленіе лишь на безконечно малую величину, то для произведенія обратнаго измѣненія достаточно предположить, что эго послѣднее возросло на безконечно малую величину.

Предъидущія условія не всегда бываютъ удовлетворены. Такъ, напримѣръ, если мы заставимъ газъ расширяться въ пустотѣ или въ пространствѣ, гдѣ давленіе ниже давленія газа на конечную величину, и если затѣмъ мы сожмемъ его, употребляя постоянно давленіе, безконечно мало превосходящее давленіе газа, и приведемъ его, такимъ образомъ, къ первоначальному объему и давленію, то циклъ будетъ замкнутый, но не обратимый.

Теорема Карно въ этомъ случаѣ не приложима, тогда какъ она вполнѣ примѣнима къ слѣдующему обратимому циклу. Предположимъ, что мы дозволяемъ газу расширяться, поддерживая внѣшнее давленіе такимъ образомъ, что оно въ каждый данный моментъ отличается безконечно мало отъ давленія газа, и затѣмъ сжимаемъ его точно также, какъ во второмъ періодѣ предъидущаго необратимаго цикла. Если dQ означаетъ по прежнему количество теплоты, получаемое извнѣ при температурѣ T для безконечно малаго расширенія, то сумма всѣхъ членовъ $\frac{dQ}{T}$, относящихся къ этому періоду, будетъ равняться суммѣ членовъ $\frac{dQ'}{T'}$, соотвѣтствующихъ второму періоду, во время котораго газъ подвергается сжатію, гдѣ dQ' количество теплоты уступаемое газомъ

окружающимъ тѣламъ, во время безконечно малаго сжатія, совершающагося при температурѣ T', т. е.

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ'}{T'}.$$

Вернемся теперь къ необратимому циклу и разсмотримъ первый его періодъ. Газъ расширяется или въ пустотѣ, или въ пространствѣ, гдѣ давленіе ниже давленія газа на конечную величину. Если мы обозначимъ черезъ p давленіе расширяющагося газа, а черезъ dv приращеніе объема, которое въ предъидущемъ циклѣ поглощало количество теплоты dQ, то производимая газомъ при безконечно маломъ расширеніи работа будетъ менѣе pdv, слѣдовательно и сообщенное при этомъ газу количество теплоты d_1Q будетъ менѣе dQ

$$d_1Q < dQ.$$

Тоже самое разсужденіе примѣняется и къ цѣлому періоду: каждый членъ вида $\frac{d_1Q}{T}$ менѣе соотвѣтственнаго члена $\frac{dQ}{T}$ втораго цикла и слѣдовательно

$$\int \frac{d_1Q}{T} < \int \frac{dQ}{T},$$

или, принявъ во вниманіе предъидущее уравненіе

$$\int \frac{d_1Q}{T} < \int \frac{dQ'}{T'},$$

или, наконецъ, употребляя обозначеніе Клаузіуса

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

Разсмотримъ точно также еще слѣдующій циклъ. Во время перваго періода газъ расширяется, обнаруживая давленіе, безконечно мало отличающееся отъ внѣшняго; во время втораго періода газъ подвергается сжатію, но такъ что внѣшнее давленіе превосходитъ давленіе газа на величину конечную. Тогда для безконечно малаго измѣненія, относящагося ко второму періоду, количество теплоты d_1Q, освобождаемое газомъ, будетъ болѣе dQ', относящагося къ разсмотрѣнному нами обратимому циклу; сохраняя тѣже обозначенія, мы увидимъ, что всѣ элементы интеграла $\int \frac{dQ'}{T'}$ возросли, тогда какъ интегралъ $\int \frac{dQ}{T}$ сохранилъ прежнее значеніе и слѣдовательно

$$\int \frac{dQ'}{T'} > \int \frac{dQ}{T},$$

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{d_1Q'}{T'} < 0,$$

т. е. мы пришли, такимъ образомъ, къ предъидущему неравенству.

X. Экономическій коэффиціентъ термическихъ машинъ.

Термическая машина получаетъ, обыкновенно, отъ очага количество теплоты Q, передаетъ холодильнику количество теплоты Q' и производитъ работу эквивалентную теплотѣ Q—Q'. Назовемъ вмѣстѣ съ Верде, *экономическимъ коэффиціентомъ* машины от-

ношеніе между теплотой, эквивалентной произведенной работѣ, и теплотой, почерпнутой изъ очага, т.е. $\frac{Q-Q'}{Q}$.

Когда машина слѣдуетъ циклу Карно, экономическій коэффиціентъ ея дается равенствомъ (31)

$$\frac{Q-Q'}{Q} = 1 - \frac{T'}{T}.$$

Если машина работаетъ, слѣдуя какому-нибудь другому обратимому циклу, то она можетъ быть замѣнена безчисленнымъ множествомъ элементарныхъ машинъ, дѣйствующихъ по циклу Карно, вслѣдствіе чего экономическіе коэффиціенты ихъ имѣютъ предъидущій видъ. Въ такомъ случаѣ экономическій коэффиціентъ данной машины содержится между самымъ большимъ и самымъ малымъ значеніемъ экономическихъ коэффиціентовъ этихъ различныхъ машинъ. Онъ будетъ такимъ образомъ ниже экономическаго коэффиціента машины, дѣйствующей по циклу Карно между предѣлами температуры T и T', соотвѣтствующими самому большому экономическому коэффиціенту этихъ элементарныхъ машинъ. (*)

Когда машина дѣйствуетъ по какому нибудь необратимому циклу, подобному предъидущимъ (стр. 51), то экономическій коэффиціентъ ея опять таки менѣе, чѣмъ при циклѣ Карно. Если мы представимъ себѣ, дѣйствительно, что очагъ доставляетъ теплоту при постоянной температурѣ T, а холодильникъ под-

держивается при температурѣ T′, то, согласно неравенству (35),

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} < 0,$$

$$\frac{Q'}{Q} > \frac{T'}{T},$$

$$1 - \frac{Q-Q'}{Q} > \frac{T'}{T},$$

$$\frac{Q-Q'}{Q} < 1 - \frac{T'}{T}.$$

И такъ циклъ Карно обладаетъ слѣдующимъ замѣчательнымъ свойствомъ.

Экономическій коэффиціентъ термической машины достигаетъ maximum'a въ томъ случаѣ, когда машина работаетъ по циклу Карно.

Количество теплоты, эквивалентное произведенной работѣ, будетъ тогда по формулѣ (31)

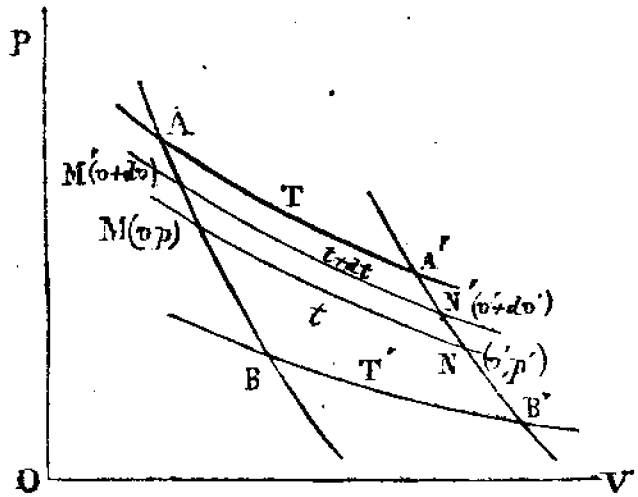
$$Q - Q' = Q\left(1 - \frac{T'}{T}\right);$$

сно зависитъ, главнымъ образомъ, отъ крайнихъ температуръ T и T′. Необходимо поэтому заботиться о томъ, чтобъ температура очага была какъ можно выше, холодильника же какъ можно ниже. Но такъ какъ абсолютнаго нуля мы достичь не можемъ, то Q − Q′ всегда меньше Q и, слѣдовательно, только часть израсходованной теплоты можетъ быть превращена въ работу. Часть эта находится въ прямой зависимости отъ крайнихъ температуръ и нисколько не зависитъ отъ свойствъ посредствующаго тѣла такъ что, еслибъ возможно было осуществить машину,

дѣйствующую по циклу Карно, то не было бы никакой выгоды замѣнять одно тѣло другимъ, т. е. одинъ газъ другимъ или парами.

Не одинъ только циклъ Карно доставляетъ maximum экономическаго коэффиціента; условіе это удовлетворяется также въ замкнутомъ обратимомъ циклѣ AA′B′B (фиг. 9), опредѣляемомъ, съ одной стороны,

Фиг. 9.



двумя изотермическими линіями AA′, BB′, съ другой же двумя такими линіями AB и A′B′, что количество теплоты, уступаемое тѣломъ въ періодъ A′B′, равняется колличеству теплоты, получаемой тѣломъ въ періодъ AB. Въ этомъ случаѣ, если мы черезъ Q обозначимъ количество теплоты, доставляемой очагомъ въ періодъ AA′ при температурѣ T, а черезъ Q′ количество теплоты, уступаемой холодильнику въ періодъ B′B при температурѣ T′, и замѣтимъ, что часть интеграла Клаузіуса

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

соотвѣтствующая періодамъ A′B′ и BA, равна нулю, то получимъ, точно также какъ и въ случаѣ цикла Карно,

$$\frac{Q}{T}-\frac{Q'}{T'}=0,$$

$$\frac{Q-Q'}{Q}=1-\frac{T'}{T}.$$

Если линію AB мы возьмемъ произвольно, то другая линія A′B′ опредѣляется условіемъ, что оба измѣненія A′B′ и AB поглощаютъ равныя количества теплоты.

Не задаваясь общимъ рѣшеніемъ этого вопроса, мы можемъ легко получить, въ случаѣ совершеннаго газа, частное рѣшеніе его, съ слѣдующимъ однако ограниченіемъ. Представимъ себѣ двѣ безконечно близкія одна къ другой изотермическія линіи MN и M′N′, соотвѣтствующія температурамъ t и $t+dt$ и обозначающія на линіяхъ AB и A′B′ элементы MM′ и NN′. Ясно, что если количества теплоты, поглощаемыя двумя безконечно малыми измѣненіями MM′ и NN′, равны для всякой пары безконечно близкихъ изотермическихъ линій, то указанное общее условіе будетъ выполнено въ этомъ частномъ случаѣ.

Обозначимъ черезъ v и p координаты точки M, черезъ $v+dv$ объемъ, соотвѣтствующій точкѣ M′, тогда количество теплоты dQ, поглощенное при безконечно маломъ измѣненіи MM′, будетъ, на основаніи формулъ (2) и (19),

$$dQ = Apdv + cdt.$$

Точно также, если v' и $v'+dv'$ означаютъ объемы

въ точкахъ N и N′, а p' давленіе въ точкѣ N, то количество теплоты, получаемое тѣломъ при измѣненіи NN′, будетъ

$$dQ = Ap'\,dv' + c\,dt.$$

Приравнявъ эти два выраженія dQ, получимъ

$$pdv = p'dv'.$$

Но такъ какъ газъ слѣдуетъ закону Маріотта, то при постоянной температурѣ t

$$pv = p'v'.$$

Раздѣливъ почленно одно на другое два послѣднія равенства, получимъ

$$\frac{dv}{v} = \frac{dv'}{v'}$$

или

$$\frac{v' + dv'}{v + dv} = \frac{v'}{v} = \text{const.}.$$

Обозначивъ это постоянное отношеніе черезъ γ, будемъ имѣть

$$v' = \gamma v;$$

откуда формула $pv = p'v'$, выражающая законъ Маріотта, приметъ видъ

$$p' = \frac{1}{\gamma}p.$$

Если за линію BA мы возьмемъ какую нибудь произвольную линію, уравненіе которой будетъ $F(p, v) = 0$, то линія B′A′ выразится уравненіемъ $F\left(\frac{1}{\gamma}p, \gamma v\right) = 0$. Такимъ образомъ, задача наша, даже и съ предъидущимъ ограниченіемъ, допускаетъ безчисленное множество рѣшеній.

Въ частномъ случаѣ, если линія BA параллельна оси давленій, уравненіе ея будетъ $v = \text{const.}$. Линія B'A' выразится уравненіемъ $\frac{1}{\gamma} v = \text{const.}$ или $v = \text{const.}$, т. е. кривая B'A' будетъ тоже прямая, параллельная AB.

Точно также, если линія BA параллельна оси объемовъ, то она выразится уравненіемъ $p = \text{const.}$, а линія B'A' $\frac{1}{\gamma} p = \text{const.}$ или $p = \text{const.}$, т. е. она будетъ параллельна AB. Выводы эти легко было, впрочемъ, предвидѣть.

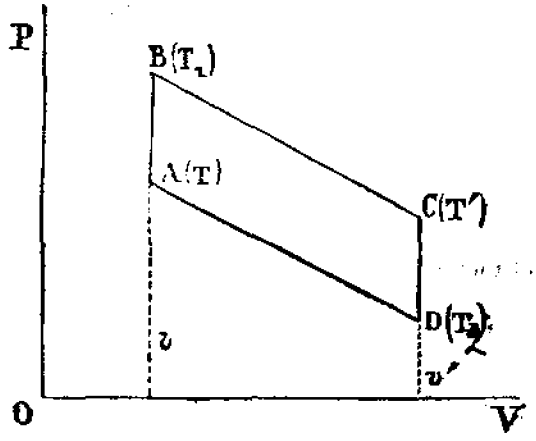
И такъ машина, опредѣляемая цикломъ, ограниченнымъ съ одной стороны двумя изотермическими линіями, а съ другой двумя прямыми, параллельными оси объемовъ или оси давленій, обладаетъ наибольшимъ экономическимъ коэффиціентомъ. Но осуществить подобную машину, кажется, такъ же трудно, какъ и машину, удовлетворяющую циклу Карно. Мы хотѣли указать только примѣръ машины, представляющей въ теоретическомъ отношеніи тѣже преимущества, какъ и машина, дѣйствующая по циклу Карно.

Экономическій коэффиціентъ термическихъ машинъ, употребляемыхъ на практикѣ, значительно ниже maximum'a, представляемаго цикломъ Карно. Онъ долженъ быть вычисляемъ для каждой машины отдѣльно, смотря по циклу происходящихъ въ ней операцій. Мы разсмотримъ, для примѣра, машины Стирлинга и Эриксона, приводимыя въ движеніе

воздухомъ, который можно принять за совершенный газъ.

Система Стирлинга. Циклъ ограниченъ (фиг. 10) двумя линіями AB и CD, параллельными оси давленій, и двумя адіабатическими линіями BC и AD; машина

(Фиг. 10).



эта отличается отъ идеальной машины, о которой мы только что говорили, тѣмъ, что двѣ изотермическія линіи замѣнены въ ней адіабатическими.

Циклъ состоитъ изъ слѣдующихъ періодовъ:

1) Отъ A до B вѣсъ газа M нагрѣвается при *постоянномъ объемѣ* v; температура возвышается отъ T до T_1 и теплота, доставляемая очагомъ, въ этотъ первый періодъ будетъ

$$q = Mc\,(T_1 - T).$$

2) Отъ B до C газъ расширяется безъ варіаціи теплоты, причемъ температура понижается отъ T_1 до T'.

3) Отъ C до D газъ охлаждается при *постоянномъ*

объемъ v'; температура понижается отъ T' до T_2 и теплота, уступленная холодильнику, будетъ

$$q' = Mc\,(T' - T_2).$$

4) Отъ D до A газъ сжимается безъ варіаціи теплоты и температура повышается отъ T_2 до T.

Такимъ образомъ циклъ этотъ циклъ замкнутый и обратимый, въ чемъ не трудно убѣдиться. Теорема Карно подъ видомъ (33), даннымъ ей Клаузіусомъ, примѣняется и въ данномъ случаѣ. Здѣсь, вдоль адіабатическихъ линій, теплота не притекаетъ извнѣ и не уступается окружающимъ тѣломъ, на линіяхъ же AB и CD

$$dQ = Mc\,dT.$$

Мы будемъ имѣть слѣдовательно, откинувъ множитель Mc,

$$\int_{T}^{T_1} \frac{dT}{T} - \int_{T_2}^{T'} \frac{dT}{T} = 0,$$

откуда

$$\log \frac{T_1}{T} = \log \frac{T'}{T_2},$$

$$\frac{T_1}{T} = \frac{T'}{T_2}.$$

Количество превращенной въ работу теплоты будетъ

$$q - q' = Mc\,(T_1 + T_2 - T - T').$$

Исключивъ отсюда, съ помощью предъидущаго равенства, T', получимъ

$$q - q' = Mc\left(T_1 + T_2 - T - \frac{T_1 T_2}{T}\right)$$

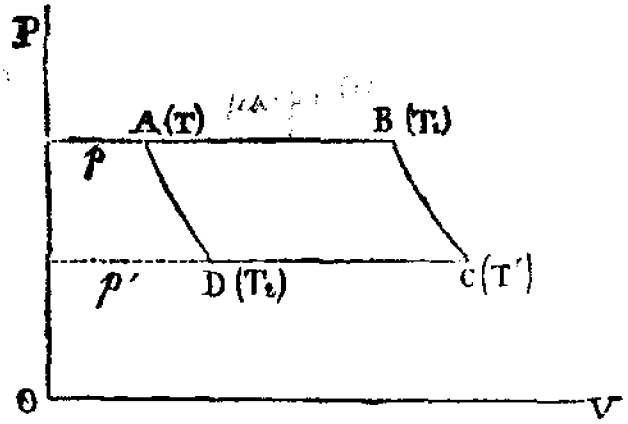
откуда экономическій коэффиціентъ:

$$\frac{q - q'}{q} = 1 - \frac{T_2}{T}.$$

Въ этой машинѣ, точно также какъ и въ слѣдующей, первый періодъ, періодъ нагрѣванія газа, осуществляется въ аппаратѣ, который по аналогіи съ паровой машиной можно назвать *генераторомъ*. Газъ расширяется въ *цилиндрѣ*, переходитъ затѣмъ въ *холодильникъ*, аналогичный конденсатору паровыхъ машинъ, и наконецъ оттуда прогоняется *питающимъ насосомъ* снова въ генераторъ.

Система Эриксона. Циклъ опредѣляется двумя линіями (фиг. 11) AB и CD, параллельными оси

Фиг. 11.



объемовъ, и двумя адіабатическими линіями BC и AD. Онъ состоитъ изъ слѣдующихъ четырехъ періодовъ.

1) Отъ A до B вѣсъ газа M нагрѣвается при *постоянномъ давленіи p*. Температура возростаетъ отъ T до T_1. Если мы по прежнему обозначимъ черезъ C теплоемкость при постоянномъ давленіи, то

теплота, доставляемая очагомъ, въ этотъ первый періодъ будетъ

$$q = MC\,(T_1 - T).$$

2) Отъ B до C газъ расширяется безъ варіаціи теплоты, причемъ температура понижается отъ T_1 до T'.

3) Отъ C до D газъ охлаждается при постоянномъ давленіи p', температура понижается отъ T' до T_2; теплота, уступленная холодильнику, будетъ

$$q' = MC\,(T' - T_2).$$

4) Отъ D до A газъ сжимается безъ варіаціи теплоты и температура возвышается отъ T_2 до T.

Циклъ замкнутый и обратимый; приложимъ къ нему теорему Карно. На линіяхъ адіабатическихъ измѣненія происходятъ безъ варіаціи теплоты, на линіяхъ же AB и CD

$$dQ = MC\,dT.$$

Отбрасывая множитель MC, будемъ имѣть

$$\int_{T}^{T_1} \frac{dT}{T} - \int_{T_2}^{T'} \frac{dT}{T} = 0.$$

или

$$\frac{T_1}{T} = \frac{T'}{T_2}.$$

Количество превращенной въ работу теплоты будетъ

$$q - q' = MC\left(T_1 + T_2 - T - \frac{T_1 T_2}{T}\right),$$

а экономическій коэффиціентъ:

$$\frac{q - q'}{q} = 1 - \frac{T_2}{T}.$$

Превращенная въ работу теплота машины Эриксона отличается отъ той же теплоты машины Стирлинга только тѣмъ, что вмѣсто теплоемкости при постоянномъ объемѣ c въ выраженіи ея стоитъ теплоемкость при постоянномъ давленіи C. Экономическій коэффиціентъ обѣихъ машинъ одинъ и тотъ же.

Та и другая машина работаютъ при крайнихъ температурахъ T_1 и T_2; промежуточная температура T произвольна; экономическій коэффиціентъ $1-\frac{T_2}{T}$ зависитъ отъ этого произвольнаго значенія T. Между тѣми же предѣлами температуръ экономическій коэффиціентъ *maximum*, по теоремѣ Карно, будетъ

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

Такъ какъ температура T ниже T_1, то

$$1-\frac{T_2}{T}<1-\frac{T_2}{T_1}$$

и экономическій коэффиціентъ машинъ Стирлинга и Эриксона менѣе таковаго же коэффиціента машины, дѣйствующей по циклу Карно. Такой результатъ можно было легко предвидѣть.

Чтобъ увеличить экономическій коэффиціентъ машинъ съ нагрѣтымъ воздухомъ и приблизить его къ maximum'у, сохраняя тѣже предѣлы температуры T_1 и T_2, достаточно предположить, что T' стремится къ T_1. Но въ такомъ случаѣ, разсматривая величину $q-q'$ или, бросивъ взглядъ на фиг. 10 и 11, мы сейчасъ же увидимъ, что въ то время, какъ экономи-

ческій коэффиціентъ приближается къ наибольшему значенію, произведенная работа стремится къ нулю.

Практическій вопросъ состоитъ не только въ томъ, чтобъ увеличить экономическій коэффиціентъ, но также и въ томъ, чтобъ при данныхъ предѣлахъ температуры T_1 и T_2 получить наибольшую работу.

Для достиженія этой цѣли мы можемъ опредѣлить величину T такимъ образомъ, чтобъ $q - q'$ было maximum или, чтобъ выраженіе

$$T + \frac{T_1 T_2}{T}$$

было minimum.

Приравнявъ производную его нулю, получимъ

$$T = \frac{T_1 T_2}{T}$$

$$T = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Въ этомъ замѣчательномъ случаѣ

$$T' = \frac{T_1 T_2}{T} = T,$$

т. е. работа, произведенная одной изъ предъидущихъ машинъ, достигаетъ maximum'а, тогда, когда общая величина промежуточныхъ температуръ T и T' будетъ средняя пропорціональная изъ крайнихъ температуръ T_1 и T_2.

Экономическій коэффиціентъ въ этомъ случаѣ будетъ

$$1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Знакомство съ экономическимъ коэффиціентомъ

недостаточно еще для оцѣнки сравнительнаго достоинства *термическихъ машинъ*.

Когда мы сравниваемъ дѣйствіе различныхъ гидравлическихъ двигателей, то мы принимаетъ, что въ нашемъ распоряженіи находятся вѣсъ воды P, падающій съ высоты H и доставляющій такимъ образомъ *возможную работу* PH. Съ этой-то работой мы сравниваемъ полезную работу, доставляемую двигателемъ и называемъ *полезностью* машины (rendement) отношеніе между полезной и возможной работой. Опредѣленный такимъ образомъ коэффиціентъ менѣе единицы и машина тѣмъ совершеннѣе, чѣмъ ближе онъ къ ней подходитъ..

Когда термическая машина дѣйствуетъ при крайнихъ температурахъ T_1 и T_2, то на q калорій, доставленныхъ очагомъ посредствующему тѣлу, воздуху, пару и пр., возможная работа будетъ, согласно теоремѣ Карно

$$q\frac{T_1 - T_2}{T_1} E.$$

Это и есть maximum работы, которымъ можно располагать съ термической машиной, дѣйствующей между температурами T_1 и T_2 и расходующей q калорій. Часть этой работы идетъ на преодолѣніе сопротивленій, тренія, ударовъ, зависящихъ отъ самой конструкціи двигателя, — другая же и будетъ собственно полезной работой. Мы видѣли, какимъ условіямъ должна удовлетворять машина, чтобы она могла давать maximum работы.

Вообще, условія эти никогда не бываютъ удовлетворены въ термическихъ двигателяхъ. Обыкновенно израсходованному количеству q калорій соотвѣтствуетъ работа

$$S < q\frac{T_1 - T_2}{T_1} E.$$

Термическая машина тѣмъ совершеннѣе чѣмъ ближе подходитъ къ единицѣ отношеніе

$$\rho = \frac{S}{q\frac{T_1 - T_2}{T_1} E}.$$

Гирнъ назвалъ это отношеніе ρ относительною полезностью машины. Если q' означаетъ количество теплоты, перенесенное въ холодильникъ, то

$$S = (q - q')E,$$

$$\rho = \frac{\frac{q - q'}{q}}{\frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

Относительная полезность есть отношеніе экономическаго коэффиціента данной машины къ тахітит'у экономическаго коэффиціента, опредѣляемому цикломъ Карно.

Относительная полезность машинъ Стирлинга и Эриксона будетъ вообще

$$\rho = \frac{1 - \frac{T_2}{T}}{1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Въ частномъ и самомъ важномъ для практики

случаѣ, когда машины эти производятъ maximum работы, мы получимъ значеніе ϱ, замѣнивъ въ предъидущемъ выраженіи T посредствомъ $\sqrt{T_1 T_2}$, а именно

$$\varrho_1 = \frac{1-\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1-\frac{T_2}{T_1}} = \frac{1}{1+\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}$$

ϱ_1 называется очень часто, для сокращенія, maximum'омъ полезности. Мы должны, впрочемъ, замѣтить что ϱ_1 не представляетъ maximum'а значенія ϱ; maximum ϱ есть единица, тогда $T=T_1$ и машина не пропзводитъ работы. Maximum полезности, если мы будемъ употреблять это удобное выраженіе, соотвѣтствуетъ maximum'у работы, возможному для данной машины.

Гирнъ первый опредѣлилъ, на основаніи механической теоріи теплоты, maximum полезности машинъ Стирлинга и Эриксона [1]); ошибка въ вычисленіи привела его къ двумъ нѣсколько различнымъ числамъ для этихъ машинъ. Цейнеръ показалъ, что величина ϱ зависитъ *единственно* отъ крайнихъ температуръ [2]).

Если за нижній предѣлъ мы возьмемъ постоянную температуру T_2, то увидимъ, что maximum полезности возростаетъ съ возвышеніемъ верхней температуры T_1; слѣдующая таблица показываетъ, однако,

---

[1]) Exposition analytique et expérimentale, 1-е изд., стр. 436; 2-е изд., стр. 282.

[2]) Grundzüge d. mechanischen Wärmetheorie, 241.

что для доступныхъ температуръ ϱ_1 возростаетъ далеко не быстро

$T_2 = 273^0$ или $t_2 = 0^0$.

T_1	ϱ_1
273	0,500
273 + 100	0,541
273 + 200	0,570
273 + 300	0,591
273 + 400	0,612
273 + 500	0,627

Эти числа получены въ предположеніи, что выполненіе цикла вполнѣ совершенно, т. е., пренебрегая потерями воздуха и теплоты; практическія числа будутъ, конечно, ниже этихъ теоретическихъ. Мы не можемъ входить здѣсь въ разсмотрѣніе достоинствъ и недостатковъ двигателей съ нагрѣтымъ воздухомъ относительно выполненія цикловъ или возможно лучшей утилизаціи работы. Оставляя въ сторонѣ эти вопросы прикладной механики и предполагая циклы вполнѣ совершенными, мы можемъ сравнивать различныя системы подобныхъ двигателей только съ термической точки зрѣнія и въ этомъ отношеніи изъ приведенныхъ выше чиселъ явствуетъ, что однимъ изъ ближайшихъ усовершенствованій должно быть измѣненіе цикловъ предъидущихъ системъ.

Въ надеждѣ улучшить машину съ нагрѣтымъ воздухомъ пробовали было ввести особенное приспособленіе—регенераторъ теплоты, посредствомъ котораго предполагалось скоплять теплоту, теряемую газомъ при измѣненіи CD, для того чтобы снова нагрѣвать

ею газъ, претерпѣвающій измѣненіе AB, или, другими словами, предлагали употреблять остающуюся еще въ газѣ, при выходѣ его изъ цилиндра, теплоту для нагрѣванія газа въ генераторѣ. Гиринъ первый показалъ, что это, весьма впрочемъ остроумное, приспособленіе не можетъ принести никакой пользы. Дѣйствительно, для того чтобъ извлечь наибольшую выгоду изъ машинъ Стирлинга или Эриксона, надо получить maximum работы, для чего температуры T и T′ должны быть равны. Слѣдовательно газъ, при входѣ въ генераторъ, имѣетъ ту же самую температуру, что и газъ, выходящій изъ цилиндра, и мы не можемъ воспользоваться теплотой выходящаго изъ цилиндра газа для нагрѣванія генератора, если только машина доставляетъ maximum работы. Регенераторъ могъ бы быть полезенъ только въ такомъ случаѣ, если бы выходящій изъ цилиндра газъ обладалъ болѣе высокой температурой, чѣмъ поступающій въ генераторъ, но тогда машина не производила бы maximum'а работы.

Теорія двигателей съ нагрѣтымъ воздухомъ, установленная первоначально Гирномъ, представляетъ весьма важное приложеніе механической теоріи теплоты къ инженерному искусству. „Я считаю не лишнимъ остановиться подольше на этого рода машинахъ и ихъ теоріи, говоритъ Гирнъ, потому что дѣло идетъ о двигателѣ, надѣлавшемъ въ послѣднее время много шума. Съ перваго раза показалось, что ему суждено вытѣснить собой паровую машину со всѣми ея усовершенствованіями, но многочисленныя разочарованія

въ его примѣненіи дали еще лишній разъ поводъ порадоваться столь многочисленному классу людей, приходящихъ въ восторгъ отъ всякой мнимой неудачи теоріи. Мнѣ весьма легко будетъ доказать, что разочароваться пришлось не оттого, что теорія не могла предвидѣть практическихъ результатовъ, но только потому, что *дурно построенныя* теоріи обѣщали то, чего двигатель не могъ выполнить даже теоретически, а также потому, что съ другой стороны ни одна изъ этихъ теорій не могла научить строителей поставить новую машину въ такія условія, въ которыхъ она современемъ въ состояніи будетъ оказать, вѣроятно, значительныя услуги».

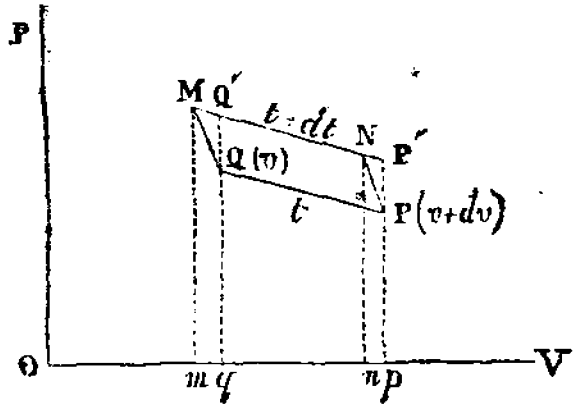
ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ПРИЛОЖЕНІЕ ТЕОРЕМЫ КАРНО КЪ ИЗМѢНЕНІЯМЪ ОБЪЕМА.

I. Общее выраженіе теплоты расширенія l и пяти коэффиціентовъ c, C, h, λ, k.

Пусть какое нибудь тѣло претерпѣваетъ рядъ измѣненій, MNPQ согласно циклу Карно (фиг. 12),

Фиг. 12.



опредѣляемому, съ одной стороны, двумя безконечно близкими изотермическими линіями MN и PQ, а съ другой двумя, точно также безконечно близкими, адіабатическими линіями NP и QM.

Обозначимъ черезъ t температуру на изотермической линіи PQ, черезъ $t+dt$ безконечно близкую къ ней температуру, соотвѣтствующую линіи MN, а че-

резъ v и $v+dv$ объемы Oq и Op, отвѣчающіе точкамъ Q и P.

Безконечно малый четыреугольникъ MNPQ можетъ быть принятъ за параллелограмъ, площадь котораго равномѣрна площади QPQ'P', ограниченной двумя изотермическими линіями и ординатами точекъ Q и P. Четыреугольникъ этотъ QPQ'P' можетъ быть принятъ въ свою очередь за параллелограммъ, площадь котораго равняется $QQ' \times qp = QQ' \times dv$. Но QQ' есть приращеніе давленія dp, обнаруживающееся, когда тѣло нагрѣвается при постоянномъ объемѣ v отъ t до $t+dt$; при постоянномъ объемѣ v давленіе p есть функція одной только температуры, слѣдовательно

$$QQ' = dp = \frac{dp}{dt} dt.$$

Площадь параллелограмма QPQ'P' или параллелограмма MNPQ равняется

$$\frac{dp}{dt} dt\, dv,$$

а теплота превращенная въ работу, во время прохожденія тѣломъ цикла MNPQ будетъ

$$A \frac{dp}{dt} dt\, dv.$$

Съ другой стороны, когда тѣло претерпѣваетъ безконечно малое измѣненіе PQ, колличество теплоты, уступленное холодильнику, на основаніи уравненія (2), въ которомъ t принято постояннымъ, будетъ $l dv$.

Приложимъ къ данному случаю теорему Карно.

Пусть будутъ T и T+dT абсолютныя температуры, соотвѣтствующія t и $t+dt$. Равенство (30) даетъ

$$\frac{A\frac{dp}{dt}dt\,dv}{l dv}=\frac{dT}{T}.$$

Замѣтивъ же, что $dt=dT$, получимъ

$$l=AT\frac{dp}{dt}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

Это выраженіе теплоты расширенія, данное въ первый разъ В. Томсономъ [1]), прилагается ко всякимъ тѣламъ; оно приводитъ къ новымъ общимъ выраженіямъ пяти коэффиціентовъ c, C, h, λ, k.

Подставивъ значеніе l въ равенства (5) и (6), получимъ

$$c=C-AT\frac{dp}{dt}\frac{dv}{dt}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (37)$$

$$h=AT\frac{dp}{dt}\frac{dv}{dp} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

Подставивъ точно также значенія c и l, въ равенства (7) и (8), будемъ имѣть

$$\lambda=C\frac{dt}{dv} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

$$k=C\frac{dt}{dp}-AT\frac{dv}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (40)$$

Этимъ выраженіямъ можно придать и другія формы, принявъ во вниманіе равенство (9), связываю—

[1]) Transactions of the Edimbourg society. t. XX, 261. Ann. de chim. et de phys. 3-e sér., t. XXXVI, 118.

щее три производныя $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dp}$ и позволяющее представить одинъ изъ этихъ коэффиціентовъ въ функціи двухъ другихъ.

Если дѣло идетъ о газѣ, то выгоднѣе всего выразить $\frac{dv}{dp}$ въ функціи отъ $\frac{dv}{dt}$ и $\frac{dp}{dt}$, выражающихся въ свою очередь весьма просто съ помощью двухъ коэффиціентовъ расширенія (стр. 13).

Въ случаѣ жидкости, напротивъ того, удобнѣе сохранить въ вычисленіяхъ $\frac{dv}{dt}$ и $\frac{dv}{dp}$, которые весьма легко выводятся изъ закона расширенія жидкостей при постоянномъ давленіи и изъ закона ихъ сжимаемости при постоянной температурѣ. Для этого стоитъ только исключить изъ предъидущихъ формулъ $\frac{dp}{dt}$, что не представляетъ ни малѣйшаго затрудненія.

Прежде чѣмъ приступить къ выводу слѣдствій изъ предъидущихъ формулъ для частнаго случая жидкостей или газовъ, мы считаемъ нужнымъ сдѣлать замѣчаніе по поводу общихъ выраженій (18) и (18*a*), полученныхъ въ концѣ первой главы и относящихся ко всѣмъ состояніямъ матеріи.

Изъ уравненія (36) мы выводимъ

$$\frac{dl}{dt} = A\frac{dp}{dt} + AT\frac{d^2p}{dt^2}.$$

Замѣнивъ въ уравненіи (38) произведеніе $\frac{dp}{dt}\frac{dv}{dp}$ его значеніемъ изъ равенства (9), получимъ

$$h = -AT\frac{dv}{dt}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (41)$$

откуда выводимъ

$$\frac{dh}{dt} = -A\frac{dv}{dt} + AT\frac{d^2v}{dt^2}.$$

Подставивъ эти величины въ (18) и (18a) будемъ имѣть

$$\frac{dc}{dv} = AT\frac{d^2p}{dt^2},$$

$$\frac{dC}{dp} = -AT\frac{d^2v}{dt^2}.$$

Теплоемкость при постоянномъ объемѣ c употребляется въ термодинамикѣ при вычисленіи количества теплоты dQ, обусловливающаго безконечно малое измѣненіе, причемъ за независимыя перемѣнныя приняты удѣльный объемъ v и температура t; c есть функція v и t. Если мы предположимъ, что измѣняется одинъ только удѣльный объемъ, температура же остается постоянной, то теплоемкость при постоянномъ объемѣ становится

$$c + \frac{dc}{dv}dv.$$

Первое изъ предъидущихъ уравненій устанавливаетъ связь между $\frac{dc}{dv}$ и $\frac{d^2p}{dt^2}$; отношеніе, существующее при постоянной температурѣ между теплоемкостью при постоянномъ объемѣ и удѣльнымъ объемомъ оказывается, такимъ образомъ, въ зависимости отъ закона расширенія тѣла при постоянномъ объемѣ.

Точно также второе изъ предъидущихъ уравненій устанавливаетъ связь между $\frac{dC}{dp}$ и $\frac{d^2v}{dt^2}$; отношеніе,

существующее, при постоянной температурѣ, между теплоемкостью при постоянномъ давленіи и давленіемъ, оказывается, такимъ образомъ, въ зависимости отъ закона расширенія тѣла при постоянномъ давленіи.

Экспериментальное изученіе расширенія газа при постоянномъ, напримѣръ, давленіи или при постоянномъ объемѣ, можетъ такимъ образомъ, благодаря уравненіямъ Клаузіуса, привести къ знакомству съ измѣненіями теплоемкости газа при постоянномъ давленіи или при постоянномъ объемѣ. До сихъ поръ мы не имѣемъ еще никакихъ, относящихся сюда, опытныхъ данныхъ.

II. Теплота расширенія газовъ.

Въ частномъ случаѣ какого-нибудь газа, $\frac{dp}{dt}$ имѣетъ значеніе (11)

$$\frac{dp}{dt} = p\frac{\alpha'}{1+\alpha' t},$$

гдѣ α' есть коэффиціентъ расширенія газа при постоянномъ объемѣ; такъ что теплота расширенія, на основаніи уравненія В. Томсона (36), будетъ

$$l = \mathrm{A}Tp\frac{\alpha'}{1+\alpha' t} \quad \ldots\ldots \quad (42)$$

Мы находимъ какъ частный случай значеніе $l = \mathrm{A}p$, соотвѣтствующее совершенному газу; для него $\mathrm{T} = \frac{1}{\alpha'} + t$; эти два значенія l удаляются

другъ отъ друга тѣмъ болѣе, чѣмъ болѣе α' уклоняется отъ величины, свойственной совершеннымъ газамъ.

III. Теплоемкость газовъ при постоянномъ объемѣ.

Если мы подставимъ въ уравненіе (37) извлеченныя изъ (10) и (11) значенія $\frac{dp}{dt}$ и $\frac{dv}{dt}$, то получимъ

$$c = C - ATpv\frac{\alpha}{1+\alpha t}\frac{\alpha'}{1+\alpha' t} \quad \ldots \quad (43)$$

Это равенство опредѣляетъ теплоемкость газа при постоянномъ объемѣ, давленіи p и температурѣ t, если намъ даны слѣдующія величины:

1) теплоемкость газа при постоянномъ давленіи p;

2) объемъ, занимаемый единицей вѣса газа, или его плотность;

3) коэффиціентъ расширенія газа при постоянномъ давленіи p;

4) коэффиціентъ расширенія газа при постоянномъ объемѣ v.

И такъ опредѣленіе теплоемкости газа при постоянномъ объемѣ сводится къ четыремъ элементамъ которые, въ настоящее время, благодаря изслѣдованіямъ Реньо, извѣстны для весьма многихъ газовъ.

Для атмосфернаго воздуха, напримѣръ, по опытамъ Реньо, $C = 0{,}23771$ для температуръ, лежащихъ между —30 и +10 градусами, $\alpha = 0{,}003670$,

$\alpha' = 0{,}003665$, мы находимъ при температурѣ тающаго льда

$$c = 0{,}168 \text{ и } \frac{C}{c} = 1{,}409.$$

Мы получимъ тѣже самыя цифры, если возьмемъ для C число 0,23751, относящееся къ предѣламъ температуры отъ 0 до 200°.

Для углекислоты, на основаніи опытовъ Реньо, теплоемкость при постоянномъ давленіи одной атмосферы и при 0°, $C = 0{,}1870$, $\alpha = 0{,}003710$, $\alpha' = 0{,}003688$; при температурѣ же тающаго льда

$$c = 0{,}141 \text{ и } \frac{C}{c} = 1{,}326.$$

IV. Безконечно малое расширеніе газовъ безъ варіаціи теплоты.

Количество теплоты dQ, обусловливающее безконечно малое измѣненіе, дается однимъ изъ выраженій (2), (3) или (4); когда элементарное измѣненіе совершается безъ варіаціи теплоты, то $dQ = 0$. Приравнявъ такимъ образомъ нулю эти три выраженія, мы получимъ три различныя формы *закона безконечно малаго расширенія газа безъ варіаціи теплоты:*

1) $ldv + cdt = 0$. Подставивъ, вмѣсто l, его значеніе (42), получимъ

$$AT p \frac{\alpha'}{1 + \alpha' t} dv + cdt = 0 \quad \ldots\ldots \quad (44)$$

Равенство это опредѣляетъ пониженіе температуры, сопровождающее безконечно малое приращеніе

объема, когда газъ расширяется безъ варіаціи теплоты и подъ давленіемъ, безконечно мало отличающимся отъ его собственнаго; оно опредѣляетъ также повышеніе температуры, соотвѣтствующее безконечно малому уменьшенію объема, когда газъ сжимается при тѣхъ же условіяхъ.

2) $Cdt + hdp = 0$. Замѣнивъ h и $\frac{dv}{dt}$ ихъ значеніями (41) и (10), будемъ имѣть

$$Cdt - \mathrm{A}Tv\frac{\alpha}{1+\alpha t}\,dp = 0. \quad \ldots\ldots \quad (45).$$

Равенство это опредѣляетъ измѣненіе температуры, соотвѣтствующее безконечно малому приращенію давленія, тогда какъ другія условія явленія остаются тѣже.

3) $\lambda dv + kdp = 0$. Исключая точно также λ и k, получимъ третье равенство, которое, впрочемъ, можетъ быть выведено и изъ двухъ предъидущихъ (44) и (45) исключеніемъ dt,

$$vdp + \frac{C}{c}\frac{\alpha'}{\alpha}\frac{1+\alpha t}{1+\alpha' t}\,pdv = 0 \quad \ldots \quad (46).$$

Уравненіе это опредѣляетъ безконечно малое измѣненіе давленія, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію объема, опять таки при тѣхъ же условіяхъ.

Выраженія (44), (45) и (46) прилагаются въ случаѣ безконечно малаго измѣненія объема газа; коэффиціенты C, c, α, α' относятся къ состоянію газа, опредѣляемому тремя перемѣнными p, v, t.

Для полученія закона конечнаго расширенія необходимо отыскать связь между величинами p, v и t для того чтобы можно было выразить коэффиціенты C, c, α, α' въ функціи отъ двухъ изъ этихъ перемѣнныхъ; если зависимость между этими величинами будетъ найдена съ помощью опыта, то выраженіе закона конечнаго расширенія сведется прямо къ рѣшенію математической задачи.

Въ настоящее время мы не обладаемъ еще необходимыми экспериментальными данными и задача наша была рѣшена только для совершенныхъ газовъ; отношеніе теплоемкостей $\frac{C}{c}$ въ этомъ случаѣ постоянно и коэффиціенты α и α' равны между собой. Зависимость между давленіемъ расширяющагося газа и его объемомъ выражается посредствомъ равенства (25) $pv^m = \text{const.}$, гдѣ

$$m = -\frac{vdp}{pdv} = \frac{C}{c}.$$

Въ дѣйствительности коэффиціентъ этотъ имѣетъ нѣсколько отличную величину, а именно

$$-\frac{vdp}{pdv} = \frac{C}{c}\frac{\alpha'}{\alpha}\frac{1+\alpha t}{1+\alpha' t}.$$

Такимъ образомъ, при температурѣ тающаго льда, для углекислоты

$$\frac{C}{c}\frac{\alpha'}{\alpha} = 1{,}318.$$

По изслѣдованіямъ Массона [1]) коэффиціентъ этотъ

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. 3-me sér., t. LIII, 257.

равняется 1,30; по Казену онъ нѣсколько менѣе, а именно 1,291 [1]). Разность между наблюденными и вычисленной величиной 1,318 не превышаетъ 0,02 этой послѣдней.

V. Скорость звука въ газахъ.

Формула (27) прилагается ко всѣмъ газамъ; исключивъ изъ нея, съ помощью уравненія (46), dp, получимъ немедленно скорость звука въ какомъ бы то ни было газѣ.

$$V = \sqrt{\frac{p}{\Delta}\frac{C}{c}\frac{\alpha'}{\alpha}\frac{1+\alpha t}{1+\alpha' t}} \quad \ldots\ldots \quad (47)$$

Выраженіе это отличается отъ формулы Ньютона, съ поправкой Лапласа (28), введеніемъ только двухъ множителей, весьма близкихъ къ единицѣ и опредѣленныхъ опытами Реньо. Множители эти въ разсматриваемомъ случаѣ совершенныхъ газовъ приводятся къ единицѣ. «Въ окончательномъ выводѣ, замѣчаетъ Реньо [2]), математическая теорія занималась до сихъ поръ распространеніемъ волнъ только въ *совершенныхъ газахъ*, т. е. въ *идеальной жидкости*, соединяющей въ себѣ всѣ свойства, введенныя *гипотетически* въ вычисленія. Не слѣдуетъ по этому удивляться, если результаты моихъ опытовъ часто расходятся съ теоріей».

Если мы вычислимъ отношеніе обѣихъ теплоем-

---

[1]) Ibid., 3-me sér., t. LXVI, 206.

[2]) Mémoires de l'Acad. des sc. t. XXXVII. 541.

костей независимо отъ какой бы то ни было гипотезы относительно свойствъ газовъ, то разногласіе между теоріей и опытомъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ будетъ только кажущимся.

Возьмемъ, напримѣръ, отношеніе скоростей звука въ углекислотѣ и въ воздухѣ, при температурѣ тающаго льда. Отношеніе теплоемкостей для углекислоты есть 1,326, а для воздуха 1,409 (стр. 83).

Воспользовавшись формулою (47), мы легко получимъ для отношенія скоростей въ этихъ двухъ газахъ, при нулѣ, число 0,7827; отношеніе же, выведенное Реньо изъ опытовъ надъ распространеніемъ звука въ трубахъ въ 567 метровъ длины, равняется 0,7848 [1]). Такимъ образомъ вычисленная величина отличается отъ величины, опредѣленной непосредственнымъ наблюденіемъ только на $\frac{1}{373}$ этой послѣдней [2]).

VI. Безконечно малое расширеніе перегрѣтыхъ паровъ.

Если мы представимъ себѣ, что пространство неизмѣннаго объема выполнено насыщенными парами, то всякое возвышеніе температуры превратитъ насыщенные пары въ *перегрѣтые*. Перегрѣтый паръ можетъ быть, слѣдовательно, охлажденъ такимъ образомъ, что не произойдетъ никакого осажденія. Газы

---

[1]) Mémoires de l'Acad., t. XXXVII, 130.

[2]) Comptes rendus, t. LXXI, 848.

можно разсматривать какъ весьма перегрѣтые пары и въ этомъ отношеніи не представляется надобности изучать отдѣльно теорію перегрѣтыхъ паровъ, тѣмъ болѣе, что установленныя въ предъидущихъ параграфахъ свойства газовъ выведены совершенно независимо отъ какихъ бы то ни было гипотезъ относительно ихъ строенія. Тѣмъ не менѣе перегрѣтый паръ можетъ легко, при достаточномъ пониженіи температуры, обратиться въ жидкость, слѣдствіемъ чего являются особыя затрудненія при экспериментальномъ изученіи этихъ паровъ.

Реньо опредѣлилъ для множества газовъ теплоемкость при постоянномъ давленіи, плотность и коэффиціенты расширенія при постоянномъ объемѣ и постоянномъ давленіи. Для перегрѣтыхъ же паровъ существуетъ гораздо менѣе опытныхъ данныхъ.

Реньо [1]) опредѣлилъ теплоемкости нѣкоторыхъ паровъ, Фербернъ и Тэтъ изслѣдовали, въ 1860 году, плотности перегрѣтыхъ водяныхъ паровъ, при температурахъ, близкихъ къ насыщенію [2]); въ 1862 г. Гирнъ публиковалъ подобные же результаты, относящіеся къ водянымъ парамъ, но для гораздо болѣе широкихъ предѣловъ температуры [3]).

Опытныя данныя, относящіяся къ водянымъ парамъ, суть слѣдующія:

---

[1]) Mémoires de l'Acad., t. XXVI.

[2]) Philosophical Magazine, 4 sér., t. XXI, 230. Annales de chim. et de phys., 3 sér., t. LXII, 249.

[3]) Exposition analytique et expérimentale. 1 édit., tableau IV.

1) Теплоемкость пара подъ давленіемъ одной атмосферы и между 120 и 225°, по изслѣдованіямъ Реньо, равняется 0,48051.

2) Объемы перегрѣтаго пара при различныхъ давленіяхъ и температурахъ приведены въ слѣдующей, составленной Гирномъ, таблицѣ:

Давленіе въ атмосферахъ.	Температура.	Объемъ 1 килогр. перегрѣтыхъ вод. паровъ въ кубич. метрахъ.
1	118°,5	1,74
—	141	1,85
—	148,5	1,87
—	162	1,93
—	200	2,08
—	205	2,14
—	246,5	2,289
2,25	200	0,92
3	200	0,697
3,5.	196	0,591
—	201	0,6035
—	225	0,636
—	246,5	0,6574
4	165	0,4822
—	200	0,522
—	225	0,539
—	246,5	0,5752
5	160	0,3758
—	200	0,4095
—	205	0,414

Такъ какъ теплоемкость паровъ опредѣлена Реньо подъ давленіемъ одной атмосферы, между 120 и 225 градусами, то при изученіи расширенія перегрѣтыхъ

паровъ, мы должны по необходимости держаться этихъ предѣловъ. Возьмемъ, напримѣръ, перегрѣтые водяные пары, подъ давленіемъ одной атмосферы и при температурѣ 200°. Мы можемъ опредѣлить съ помощью таблицы Гирна какіе нибудь два изъ трехъ коэффиціентовъ $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$ и $\frac{dv}{dp}$.

Опыты Гирна даютъ удѣльные объемы перегрѣтаго пара при 200° подъ пятью различными давленіями и позволяютъ вывести законъ сжимаемости пара при постоянной температурѣ 200° подъ давленіемъ отъ 1 до 5 атмосферъ. Взявъ произведеніе давленія въ атмосферахъ на удѣльные объемы, мы получимъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы, почти совершенно одинакія числа.

Давленіе въ атмосферахъ.	Удѣльн. объемы въ кубич. метр.	Произведеніе.
1	2,08	2,08
2,25	0,92	2,07
3	0,697	2,001
4	0,522	2,088
5	0,4095	2,047

Мы имѣемъ право, слѣдовательно, предположить, что законъ сжимаемости перегрѣтаго пара при 200°, подъ давленіями, близкими къ атмосферному, не отличается значительно отъ закона Маріотта и допустить, что

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

Отсюда выводимъ

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{v}{p},$$

p=10333 килогр., v=2,08 куб. метр.

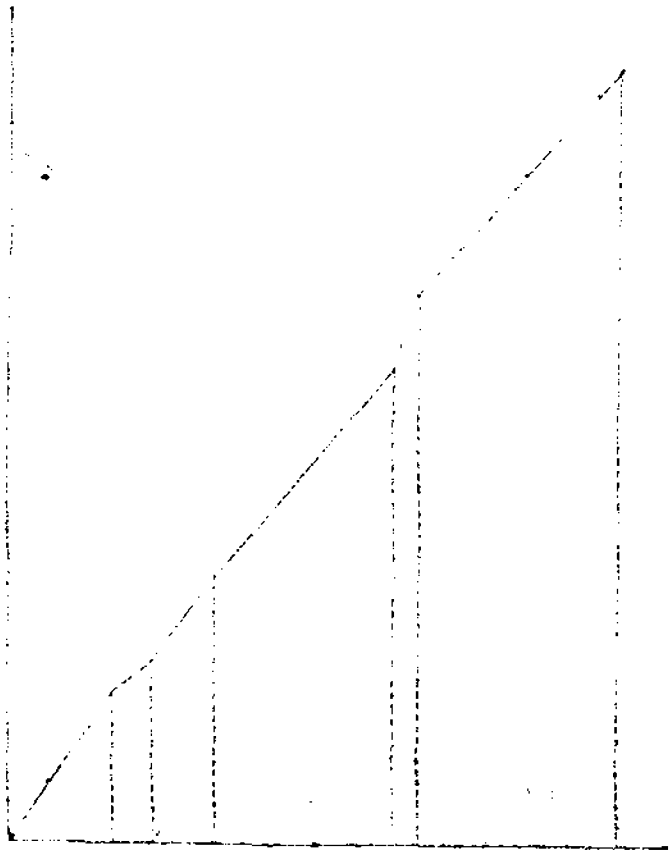
Опыты Гирна даютъ, кромѣ того, законъ расширенія перегрѣтаго пара отъ 118,5 до 246°,5 подъ давленіемъ одной атмосферы. Въ слѣдующей таблицѣ $\triangle t$ представляетъ разности температуръ, стоящихъ въ первомъ столбцѣ, $\triangle v$ разности удѣльныхъ объемовъ, а послѣдній столбецъ отношенія $\frac{\triangle v}{\triangle t}$.

Температура t	Разность Δt	Удѣльн. объемы v	Разность Δv	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$
118,5		1,74		
	22,5		0,11	0,0048
141		1,85		
	7,5		0,02	0,0026
148,5		1,87		
	13,5		0,06	0,0044
162		1,93		
	38		0,15	0,0039
200		2,08		
	5		0,06	0,012
205		2,14		
	41,5		0,149	0,0035
246,5		2,289		

Мы находимъ, такимъ образомъ, для отношенія $\frac{\Delta v}{\Delta t}$, весьма различныя значенія; наиболѣе удаляются отъ средней величины отношенія, соотвѣтствующія наименьшимъ разностямъ температуръ 7,5 и 5; кромѣ того, надо замѣтить, что самая незначительная ошибка въ опредѣленіи объемовъ вліяетъ весьма сильно на величину коэффиціента $\frac{\Delta v}{\Delta t}$. Чтобъ выяснить этотъ вопросъ, мы построили кривую (фиг. 13), за абсциссы которой мы приняли температуры, отсчитываемыя отъ 118°5, а за ординаты соотвѣтствую-

щіе объемы, начиная съ 1,74, относящагося къ температурѣ 118°,5.

Фиг. 13.



Полученная, такимъ образомъ ломаная линія очень мало отличается отъ прямой, кромѣ точекъ, относящихся къ температурамъ 141 и 205 градусовъ; такъ что средняя величина $\frac{\Delta v}{\Delta t}=0{,}0035$, соотвѣтствующая промежутку отъ 205 до 246°,5, не внушаетъ особеннаго довѣрія. Чтобъ получить приблизительное значеніе $\frac{dv}{dt}$ при 200°, лучше всего взять вели-

чину $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ для промежутка отъ 200 до 246°,5,

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{0,209}{46,5} = 0,00449;$$

число это отличается очень мало отъ стоящихъ въ предъидущей таблицѣ величинъ 0,0048 и 0,0044. И такъ мы примемъ $\frac{dv}{dt}$ для перегрѣтаго пара при 200° и подъ давленіемъ одной атмосферы, по крайней мѣрѣ, приблизительно равнымъ 0,00449.

Когда дѣло шло о газахъ, то выгоднѣе было вводить въ формулы коэффиціенты расширенія при постоянномъ давленіи и при постоянномъ объемѣ, обыкновенно употребляемые въ вычисленіяхъ. Напротивъ того, въ настоящемъ случаѣ, мы сохранимъ коэффиціенты $\frac{dv}{dp}$ и $\frac{dv}{dt}$; присоединивъ къ нимъ теплоемкость перегрѣтаго пара при постоянномъ давленіи C, намъ легко будетъ изучить расширеніе его безъ варіаціи теплоты. Положивъ $dQ=0$, мы получимъ три равенства, подобно тому какъ мы это дѣлали для газовъ.

1. $ldv+cdt=0$. Принявъ во вниманіе уравненіе (36) и (9), будемъ имѣть

$$l = -AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dv},$$

вслѣдствіе чего равенство (5) даетъ

$$c = C + AT\left(\frac{dv}{dt}\right)^2\frac{dv}{dp}.$$

Подставивъ эти величины въ первое уравненіе, получимъ

$$\left[C + AT\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 \frac{dp}{dv}\right]dt - AT\frac{dv}{dt}\,\frac{dp}{dv}\,dv=0 \ldots (44a).$$

Коеффиціентъ $\frac{dp}{dv}$ отрицательный, dt и dv имѣютъ противные знаки. Уравненіе это опредѣляетъ для перегрѣтаго пара пониженіе температуры, соотвѣтствующее безконечно малому приращенію объема безъ варіаціи теплоты.

2. $Cdt + hdp = 0$. Исключивъ, съ помощью равенства (41), h, будемъ имѣть

$$Cdt - AT\frac{dv}{dt}\,dp=0 \ldots\ldots (45a).$$

Посредствомъ этой формулы мы получимъ измѣненіе температуры, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію давленія безъ варіаціи теплоты.

3. $\lambda dv + kdp = 0$. Мы можемъ вмѣсто λ и k подставить ихъ значенія изъ уравненій (39) и (40), но тотъ же результатъ достигается гораздо проще исключеніемъ dt изъ двухъ послѣднихъ уравненій (44a) и (45a), причемъ получимъ

$$Cdv - \left[C\,\frac{dv}{dp} + AT\left(\frac{dv}{dt}\right)^2\right]dp=0 \ldots\ldots (46a).$$

Это равенство опредѣляетъ безконечно малое измѣненіе объема, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію давленія и обратно, безъ варіаціи теплоты.

Эти три выраженія (44*a*), (45*a*) и (46*a*) одинаково приложимы ко всѣмъ тѣламъ. Имъ можно придать различныя формы для твердыхъ тѣлъ, жидкостей или газовъ, выражая производныя $\frac{dv}{dt}$ и $\frac{dv}{dp}$ съ помощью коэффиціентовъ, опредѣляемыхъ для каждаго частнаго случая посредствомъ опыта.

Если мы по прежнему обозначимъ черезъ m отношеніе $\frac{C}{c}$, то (стр. 85)

$$m = -\frac{v}{p}\frac{dp}{dv},$$

а подставивъ въ это выраженіе вмѣсто $\frac{dp}{dv}$ его значеніе изъ уравненія (46*a*), получимъ

$$m = -\frac{v}{p}\frac{C}{C\frac{dv}{dp} + AT\left(\frac{dv}{dt}\right)^2}$$

Въ случаѣ перегрѣтыхъ водяныхъ паровъ при 200°, подъ давленіемъ одной атмосферы,

$$C = 0{,}48,\ \frac{dv}{dt} = 0{,}00449,\ \frac{dv}{dp} = -\frac{v}{p} = -0{,}000201,$$

$$m = 1{,}30.$$

Чтобъ получить законъ конечнаго расширенія, необходимо знать, какимъ образомъ измѣняются коэффиціенты $C, \frac{dv}{dp}, \frac{dv}{dt}$ вмѣстѣ съ тремя перемѣнными v, p и t. Замѣчаніе, сдѣланное нами, по поводу газовъ, относится и къ настоящему случаю. Общее рѣшеніе задачи еще затруднительнѣе для перегрѣтыхъ па-

ровъ, чѣмъ для газовъ, вслѣдствіе полнаго недостатка опытныхъ данныхъ.

Цейнеръ предположилъ a priori, что адіабатическая линія для перегрѣтыхъ паровъ выражается точно такимъ же уравненіемъ, какъ и для газовъ, т. е. $pv^m = \text{const.}$, и нашелъ, что $m = \frac{4}{3}$. Казенъ въ одномъ изъ примѣчаній къ переводу сочиненія Цейнера [1]) говоритъ, что величина $m = \frac{4}{3}$ весьма хорошо согласуется съ недавно произведенными имъ вмѣстѣ съ Гирномъ опытами [2]). Величина $m = 1{,}30$, найденная нами, весьма мало разнится отъ $\frac{4}{3}$.

VII. Теплота расширенія жидкостей.

Теплота расширенія жидкостей получается немедленно, замѣнивъ въ общей формулѣ Томсона (36) $\frac{pp}{dt}$ его значеніемъ, выведеннымъ изъ уравненія (14),

$$l = AT\frac{v_0\alpha}{v\beta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (48).$$

Теплота расширенія и коэффиціентъ расширенія при постоянномъ давленіи имѣютъ одинъ и тотъ же знакъ; такимъ образомъ l есть величина положительная для

---

[1]) Théorie mécanique de la chaleur, 448.

[2]) Mémoire sur la détente de la vapeur d'eau surchauffée. Ann. de chimie et de physique, 4 sér. t. X, 349.

жидкостей, расширяющихся при нагрѣваніи,—какъ это обыкновенно и бываетъ, — и отрицательная для жидкостей, сжимающихся при возвышеніи температуры, — что имѣетъ мѣсто для воды между 0 и 4°, когда наступаетъ maximum ея плотности.

VIII. Теплоемкость жидкостей при постоянномъ объемѣ.

Подставивъ это значеніе l въ равенство (5) и принявъ во вниманіе, кромѣ того, выраженіе $\frac{dv}{dt}$ (10), получимъ

$$C = c + AT\frac{(v_0\alpha)^2}{v\beta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (49).$$

Эта формула дозволяетъ опредѣлить c—теплоемкость жидкости при постоянномъ объемѣ. Она показываетъ, что теплоемкость при постоянномъ объемѣ всегда менѣе теплоемкости при постоянномъ давленіи, каковъ бы ни былъ знакъ коэффиціента расширенія α.

Обѣ теплоемкости воды, при температурѣ соотвѣтствующей maximum'у плотности, равны между собой; при другихъ температурахъ онѣ нѣсколько разнятся другъ отъ друга.

IX. Сжатіе жидкостей.

Мы составимъ себѣ понятіе о явленіяхъ, сопровождающихъ безконечно малыя измѣненія, претерпѣваемыя жидкостями, безъ варіаціи теплоты, приравъ-

нявъ точно также, какъ и для газовъ, послѣдовательно нулю всѣ три выраженія dQ, (2), (3) и (4).

1. $ldv+cdt=0$. Замѣнивъ l его значеніемъ (48), будемъ имѣть

$$AT\frac{v_0\alpha}{c\beta}dv + cdt=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (50).$$

Это уравненіе опредѣляетъ бечконечно малое измѣненіе температуры, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію объема. Если мы предположимъ, что объемъ жидкости уменьшается, то dv будетъ величина отрицательная, а dt и α имѣютъ одинъ и тотъ же знакъ, такъ что давленіе обусловливаетъ возвышеніе или пониженіе температуры, смотря потому увеличивается или уменьшается объемъ жидкости, когда ее нагрѣваютъ при постоянномъ давленіи.

2. $Cdt+hdp=0$. Исключивъ h съ помощью уравненій (41) и (10), получимъ

$$Cdt - ATv_0\alpha dp=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (51).$$

Эта формула опредѣляетъ измѣненіе температуры, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію давленія. Относительно ея можно сдѣлать такое же замѣчаніе, какъ по поводу предъидущей.

3. $\lambda dv+kdp=0$. Подставивъ вмѣсто λ и k ихъ значенія, будемъ имѣть третье выраженіе, которое можетъ также получиться исключеніемъ dt изъ двухъ предъидущихъ уравненій (50) и (51):

$$Cdv+cv\beta dp=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (52).$$

Это равенство опредѣляетъ измѣненіе объема, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію давленія, причемъ жидкость не получаетъ теплоты извнѣ и не уступаетъ ея окружающимъ тѣламъ.

Уравненіе (50), (51) и (52) прилагаются къ безконечно малому измѣненію объема жидкости, безъ варіаціи теплоты. Величины C, c, α, β относятся къ состоянію жидкости, опредѣляемому двумя изъ трехъ перемѣнныхъ p, v, t. Чтобы отыскать законъ конечныхъ измѣненій объема, необходимо найдти зависимость, связывающую три перемѣнныя p, v, t, и выразить коэффиціенты C, c, α, β въ функціи отъ какихъ нибудь двухъ изъ этихъ перемѣнныхъ; еслибъ мы обладали надлежащими данными, вопросъ свелся бы, какъ мы имѣли уже случай замѣтить по поводу газовъ и перегрѣтыхъ паровъ, къ рѣшенію простой математической задачи.

За недостаткомъ опытовъ предъидущія формулы прилагаются и къ конечнымъ измѣненіямъ, хотя, разумѣется, можно разсчитывать только на ихъ приблизительную точность. Въ случаѣ жидкостей повышенія температуры, къ тому же, чрезвычайно малы. Реньо показалъ, что давленіе 10 атмосферъ не возвышаетъ температуру воды даже и на $\frac{1}{50}^{o}$ Ц. [1]). Джоуль, занимавшійся тоже этимъ вопросомъ и опредѣлявшій температуры посредствомъ чрезвычайно чувстви-

[1]) Relation des expériences, 464.

тельнаго термо-электрическаго прибора [1]), получилъ числа весьма хорошо согласующіяся съ формулой В. Томсона [2]) (51), какъ показываютъ слѣдующія таблицы.

Температура.	Давленіе въ килогр. на квадр. децим.	Величина dt наблюденная.	Величина dt вычисленная.
		Опыты съ водой.	
1,20°	2618,6к	— 0,0083°	— 0,0071°
5,00	—	+ 0,0044	+ 0,0027
11,69	—	+ 0,0244	+ 0,0197
11,69	—	+ 0,0166	+ 0,0197
18,00	—	+ 0,0312	+ 0,0333
18,76	—	+ 0,0315	+ 0,0317
30,00	—	+ 0,0544	+ 0,0563
31,37	1616,8	+ 0,0394	+ 0,0353
40,40	—	+ 0,0450	+ 0,0476
		Опыты съ китовымъ жиромъ.	
16,00	819,1	+ 0,0792	+ 0,0886
17,29	1616,8	+ 0,1686	+ 0,1758
16,27	2618,6	+ 0,2633	+ 0,2837

X. Скорость звука въ жидкостяхъ.

Исключивъ dp изъ общей формулы (27) и равенства (52), относящагося исключительно къ жидкостямъ, получимъ для скорости звука въ жидкости

$$V = \sqrt{\frac{1}{\Delta\beta}\frac{C}{c}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (53).$$

---

[1]) Philosophical transactions, 1858, 133. Annales de chim. et de phys. 3 sér., t. LXIII, 238.

[2]) Transactions of the royal Edinb. society, t. XX, 1851.

Въ 1839 году Дюгамель [1]) совершенно другимъ путемъ пришелъ къ формулѣ вполнѣ тождественной съ приведенной нами. Формула Дюгамеля, съ нашими обозначеніями, будетъ

$$V = \sqrt{\frac{1}{\Delta}\frac{k}{h}\frac{C}{c}},$$

гдѣ h и k величины, которымъ въ приведенномъ мемуарѣ дается слѣдующее опредѣленіе: «Пусть D и p_0 начальныя плотность и давленіе; они становятся соотвѣственно D $(1+h)$ и p_0+k при той же температурѣ».

Изъ этого слѣдуетъ, что если мы примемъ объемъ жидкости, обладающей, подъ давленіемъ p_0, плотностью D, за 1, то объемъ этой жидкости подъ давленіемъ p_0+k будетъ, согласно опредѣленію коэффиціента сжимаемости, $1-\beta k$; плотность сдѣлается тогда D $(1+h)$ и мы получимъ

$$1 \times D = (1-\beta k) D (1+h),$$

$$1+h = \frac{1}{1-\beta k},$$

а такъ какъ βk величина очень малая, то

$$\frac{1}{1-\beta k} = 1+\beta k$$

а слѣдовательно

$$\frac{k}{h} = \frac{1}{\beta}.$$

---

[1]) Journal de mathématiques pures et appliquées, t. XIV.

XI. Растяженіе твердыхъ тѣлъ.

Формула В. Томсона прилагается какъ къ жидкостямъ, такъ и къ твердымъ тѣламъ; но весьма затруднительно было бы наблюдать измѣненіе температуры твердаго тѣла, вызываемое равномѣрнымъ давленіемъ на всю его поверхность. Джоуль опредѣлялъ измѣненіе температуры въ проволокѣ, при ея растяженіи. Къ этому послѣднему случаю мы можемъ приложить, съ незначительнымъ видоизмѣненіемъ, предъидущія разсужденія и, такимъ образомъ, получимъ формулу, совершенно подобную формулѣ В. Томсона.

Представимъ себѣ цилиндрическій вертикальный стержень, вѣсъ котораго равенъ единицѣ. Нижній конецъ его защемленъ въ тискахъ, на верхнее же основаніе производимъ давленіе P. Предположимъ, что стержень нашъ не подвергается никакому давленію съ боковъ, что имѣло бы мѣсто, еслибъ онъ былъ помѣщенъ, напримѣръ, въ безвоздушномъ пространствѣ. Обозначимъ черезъ z длину стержня и черезъ t его температуру; три перемѣнныя P, z, t связаны между собой, подобно тому какъ и перемѣнныя p, v и t.

Если повторимъ разсужденія стр. 7, то получимъ для количества теплоты, обусловливающаго безконечно малое измѣненіе, два выраженія:

$$dQ = l_1 dz + c_1 dt,$$

$$dQ = C_1 dt + h_1 dP.$$

Эти равенства аналогичны выраженіямъ (2) и (3); коэффиціенты l_1, c_1, C_1, h_1 аналогичны коэффиціентамъ l, c, C, h. Значеніе этихъ коэффиціентовъ весьма просто; C_1, напримѣръ, представляетъ теплоемкость при постоянномъ давленіи P, оказываемомъ на верхнее основаніе, такъ что $C_1 dt$ представляетъ количество теплоты, необходимое для возвышенія температуры стержня отъ t до $t+dt$, въ томъ случаѣ, когда вѣсъ P остается постояннымъ.

Если стержень претерпѣваетъ безконечно малое измѣненіе безъ варіаціи теплоты, то $dQ=0$ и

$$C_1 dt + h_1 dP = 0.$$

Чтобы узнать, какъ измѣняется температура при безконечно маломъ измѣненіи вѣса P, мы должны опредѣлить h_1.

Повторяя разсужденія стр. 10, получимъ равенство, аналогичное уравненію (6), въ которомъ вмѣсто l стоитъ l_1, вмѣсто c z и вмѣсто p P_1

$$h_1 = l_1 \frac{dz}{dP}.$$

Повторяя точно такж е разсуженія стр. 76 (фиг. 12), мы приходимъ къ слѣдующему выраженію l_1, аналогичному l (36),

$$l_1 = AT \frac{dP}{dt},$$

такъ что

$$h_1 = AT \frac{dP}{dt} \frac{dz}{dP}.$$

Но разсуждая точно такъ же какъ на стр. 12, мы

будемъ имѣть выраженіе, аналогичное (9)

$$\frac{dP}{dt}\frac{dz}{dP} = -\frac{dz}{dt},$$

и слѣдовательно

$$h_1 = -AT\frac{dz}{dt}.$$

Это послѣднее выраженіе аналогично равенству (41) и мы могли бы написать его непосредственно.

Обозначивъ черезъ δ_1 коэффиціентъ линейнаго расширенія стержня по направленію длины, въ томъ случаѣ когда онъ выдерживаетъ давленіе вѣса P, и черезъ z_0 длину его при температурѣ тающаго льда, мы можемъ написать

$$z = z_0(1+\delta_1 t), \quad \frac{dz}{dt} = z_0\delta_1,$$

$$h_1 = -ATz_0\delta_1.$$

Подставивъ это значеніе h_1 въ уравненіе $dQ = 0$, получимъ наконецъ

$$dt = \frac{1}{C_1}ATz_0\delta_1 dP\ ^1). \quad \ldots\ldots\ (51)$$

Эта формула даетъ возможность опредѣлить измѣненія температуры, сопровождающія безконечно малое приращеніе или уменьшеніе давленія P; если δ_1 величина положительная, то и dt положительная въ случаѣ сжатія и отрицательная въ случаѣ растяженія. Коэффиціенты C_1 и δ_1 относятся къ состоянію

---

[1]) Мы имѣемъ нѣсколько доказательствъ этой формулы, см. *Paul de Saint-Robert*, Des changements de température produits dans les corps solides. Ann. de ch. et de phys. 4 sér. t. XIV, 229.
Verdet. Théorie mécanique de la chaleur, I, 216.

стержня, опредѣляемому двумя изъ трехъ перемѣнныхъ P, z, t. Чтобы вычислить измѣненіе температуры, соотвѣтствующее не безконечно малому, а конечному измѣненію давленія, необходимо было бы не только знать законъ растяженія при температурѣ тающаго льда, но также имѣть возможность выразить коэффиціенты C_1 и δ_1 въ функціи двухъ перемѣнныхъ P и t. Мы сдѣлали уже подобное замѣчаніе по поводу газовъ и жидкостей на стр. 85. Опытъ показываетъ, что пока предѣлъ упругости не переіденъ, z_0 возростаетъ пропорціонально P, но удлиненія такъ ничтожны, что ими можно пренебречь безъ чувствительной ошибки. Напротивъ того, мы не имѣемъ никакихъ данныхъ относительно C_1 и δ_1.

Джоуль измѣрялъ посредствомъ весьма чувствительнаго прибора измѣненія температуры, зависящія отъ растяженія [1]). Для сравненія результатовъ опыта съ теоріей, за неимѣніемъ данныхъ относительно коэффиціентовъ C_1 и δ_1, онъ взялъ вмѣсто нихъ обыкновенные теплоемкость и коэффиціентъ расширенія. Слѣдующая таблица представляетъ сравнительно числа наблюденныя и вычисленныя съ помощью этихъ приближенныхъ величинъ.

---

[1]) Transactions of the royal Edinb. society 1858. Ann. de ch. et de phys. 3 sér., t. LII, 126.

	Тракція въ англійск. фунтахъ [1]).	Измѣненіе температуры въ градусахъ Ц. Наблюденное.	Вычисленное.
Желѣзо . . .	775	— 0,115	— 0,110
—	—	— 0,124	— 0,110
—	725	— 0,101	— 0,107
Сталь	775	— 0,162	— 0,125
Чугунъ . . .	—	— 0,160	— 0,112
—	784	— 0,148	— 0,115
Мѣдь	767	— 0,174	— 0,154
Свинецъ . . .	193	— 0,053	— 0,040
—	263	— 0,076	— 0,055
Гуттаперча . .	70	— 0,028	— 0,031
—	150	— 0,052	— 0,066
Каучукъ вулк. .	42	+ 0,114	+ 0,137
Сосновое дерево	200	— 0,017	— 0,023
Лавровое дерево	400	— 0,059	— 0,060
Влажное лавр. д.	200	+ 0,003	+ 0,001

Тогда какъ всѣ металлы при растяженіи охлаждаются, вулканизованный каучукъ представляетъ примѣръ тѣла, нагрѣвающагося при тѣхъ же обстоятельствахъ. Тѣло это было предметомъ особенныхъ изслѣдованій Джоуля. Главные результаты ихъ слѣдующіе:

Плотность каучука, опредѣляемая посредствомъ гидростатическихъ вѣсовъ, съ возрастаніемъ температуры убываетъ. Коэффиціентъ линейнаго расширенія δ, слѣдовательно, величина положительная; кромѣ того δ превосходитъ коэффиціенты расширенія всѣхъ другихъ твердыхъ тѣлъ.

Тотъ же самый кусокъ каучука при растяженіи охлаждается; при постепенномъ увеличеніи груза

---

[1]) 1 англ. фунтъ = 0,454 килогр.

термическій эффектъ дѣлается все менѣе замѣтнымъ и наконецъ направленіе его измѣняется, такъ что при достаточномъ натяженіи вулканизованный каучукъ, растягиваясь, нагрѣвается, какъ это и явствуетъ изъ предъидущей таблицы.

Тотъ же самый кусокъ вулканизованнаго каучука, подвергнутый подобному растяженію, сжимается при возвышеніи температуры, такъ что въ этомъ случаѣ коэффиціентъ δ_1 отрицательный, тогда какъ δ положительный.

Примѣръ каучука показываетъ, съ какой осторожностью, вообще, должно пользоваться извѣстной величиной коэффиціента δ, опредѣленнаго при равномѣрномъ давленіи атмосферы на всю поверхность тѣла, при замѣнѣ коэффиціента линейнаго расширенія при постоянномъ натяженіи δ_1 посредствомъ δ, для сличенія формулы (54) съ наблюденіемъ.

Если бы мы, въ случаѣ вулканизованнаго каучака, подставили въ формулу (54) δ вмѣсто δ_1, то получили бы результатъ совершенно несогласный съ наблюденіями, такъ какъ формула указывала бы всегда на пониженіе температуры, между тѣмъ какъ каучукъ можетъ при растяженіи нагрѣваться. Напротивъ того, если мы подставимъ въ формулу (54) настоящее значеніе δ_1, опредѣленное непосредственнымъ наблюденіемъ, то она будетъ очень хорошо согласоваться съ опытными данными, какъ это видно изъ предъидущей таблицы.

Послѣ Джоуля, Эдлундъ [1]) производилъ подобныя же изслѣдованія надъ растяженіемъ металлическихъ проволокъ, но въ гораздо болѣе широкихъ предѣлахъ. Такъ, напримѣръ, для стальной проволоки онъ опредѣлялъ втрое большія пониженія температуры, чѣмъ это дѣлалъ Джоуль. Результаты опытовъ Эдлунда гораздо менѣе согласуются съ формулою (54), чѣмъ данныя Джоуля; должно приписать это кажущееся отклоненіе недостатку опытныхъ данныхъ, касающихся коэффиціентовъ δ_1 и C_1 и надо думать, что коэффиціенты эти тѣмъ болѣе отклоняются отъ δ и C, которыми ихъ замѣняютъ, что проволоки въ этомъ случаѣ подвергались болѣе значительному растяженію.

---

[1]) Ann. de ch. et de phys. 3 sér. t. LXIV, 245 и 4 sér. t. VIII, 257.

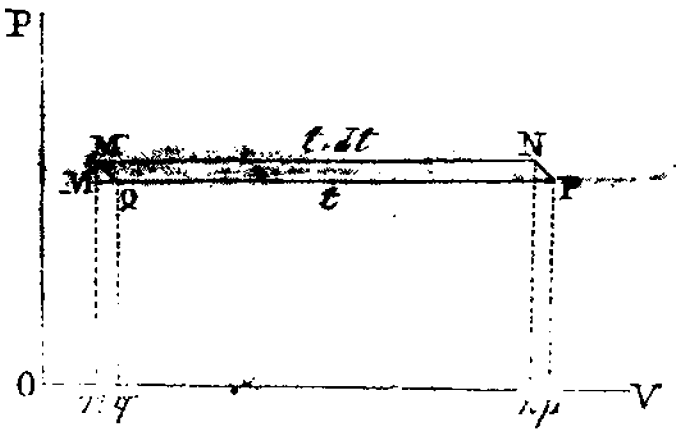
ГЛАВА ПЯТАЯ.

ПРИЛОЖЕНІЕ ТЕОРЕМЫ КАРНО КЪ ИЗМѢНЕНІЯМЪ СОСТОЯНІЯ.

I. Испареніе.

Представимъ себѣ извѣстный вѣсъ жидкости, при температурѣ $t + dt$, въ соприкосновеніи съ опредѣленнымъ вѣсомъ, насыщенныхъ при той же температурѣ паровъ. Пусть Om (фиг. 14) представляетъ

Фиг. 14.



сумму объемовъ, занимаемыхъ жидкостью и ея парами, а Mm упругость насыщенныхъ паровъ при температурѣ $t + dt$; упругость эта зависитъ исключительно отъ температуры.

Подвергнемъ жидкость съ находящимся надъ нею

паромъ цѣлому ряду измѣненій, обусловливающихъ циклъ Карно.

1) Мы сообщаемъ прежде всего нѣкоторое количество теплоты при постоянной температурѣ $t + dt$, такъ что новое количество жидкости превращается въ паръ, упругость котораго Mm остается постоянной. Точка M описываетъ при этомъ изотермическую линію MN, параллельную оси объемовъ.

2) Затѣмъ мы уменьшаемъ давленіе и даемъ парамъ расширяться безъ варіаціи теплоты; температура жидкости и пара понижается. При безконечно маломъ измѣненіи точка N опишетъ адіабатическую кривую, которую мы можемъ представить прямолинейнымъ элементомъ NP; температура понижается отъ $t + dt$ до t градусовъ; новое количество паровъ образуется надъ жидкостью [1]) и, наконецъ, въ концѣ этого втораго періода упругость паровъ p достигаетъ maximum'а, соотвѣтствующаго температурѣ t.

3) Пары подвергаются сжатію при постоянной температурѣ t и, слѣдовательно, при постоянномъ давленіи p; часть паровъ осѣдаетъ и уступаетъ нѣкоторое количество теплоты холодильнику. Точка P пробѣгаетъ при этомъ изотермическую линію, параллельную оси объемовъ.

4) Сжатіе прекращается въ тотъ моментъ, когда точка достигнетъ такого положенія Q, что если

---

[1]) Разсужденіе остается во всей силѣ и въ томъ случаѣ, если часть паровъ осѣдаетъ.

продолжать далѣе сжатіе безъ варіаціи теплоты, то точка Q придетъ въ M, т. е. жидкость и пары вернутся къ первоначальному своему состоянію. Точка Q есть пересѣченіе изотермической линіи PQ съ адіабатической кривой MQ или, лучше, съ прямолинейнымъ элементомъ MQ, представляющимъ путь точки, въ томъ случаѣ, когда пары, начиная отъ точки M, претерпѣваютъ безконечно малое расширеніе безъ варіаціи теплоты. Если при переходѣ нашей точки изъ M въ Q съ поверхности жидкости образуется нѣкоторое количество паровъ, то при обратномъ процессѣ QM тоже самое количество паровъ осѣдаетъ.

Такимъ образомъ циклъ нашъ замкнутый и обратимый.

Произведенная работа измѣряется трапеціей MNPQ, противуположныя стороны которой отличаются другъ отъ друга безконечно мало, такъ что мы можемъ принять, пренебрегая безконечно малой величиной, что площадь ея будетъ $QP \times MM'$. Обозначивъ черезъ ω вѣсъ осѣвшаго пара въ періодъ PQ, черезъ v объемъ единицы вѣса жидкости при температурѣ t и подъ давленіемъ p, черезъ v' объемъ единицы вѣса насыщенныхъ паровъ при той же температурѣ t, мы можемъ выразить черезъ $(v' - v)\,\omega$ уменьшеніе PQ, претерпѣваемое суммой объемовъ жидкости и паровъ въ третій періодъ. Съ другой стороны MM' есть приращеніе упругости паровъ p, при возвышеніи температуры отъ t до $t+dt$, а такъ какъ p есть функція

t, то $MM' = \frac{dp}{dt} dt$. Произведенная работа, слѣдовательно, будетъ

$$(v' - v)\, \omega \frac{dp}{dt} dt.$$

А эквивалентное количество теплоты

$$A\,(v' - v)\, \omega \frac{dp}{dt} dt.$$

Количество теплоты, перенесенное въ холодильникъ, въ періодъ PQ есть теплота, уступленная вѣсомъ паровъ ω, или, что тоже самое, теплота, необходимая для превращенія вѣса жидкости ω, при температурѣ t и подъ давленіемъ p, въ насыщенные пары при той же температурѣ пары. Обозначимъ черезъ L *скрытую теплоту испаренія* или, какъ называетъ ее Клаузіусъ, просто *теплоту испаренія*, т. е. количество теплоты, необходимое для превращенія въ насыщенные пары, при температурѣ t и подъ давленіемъ p единицы вѣса жидкости. Въ такомъ случаѣ перенесенная въ холодильникъ, въ періодъ PQ теплота будетъ:

$$L\omega.$$

Прилагая теорему Карно, на основаніи уравненія (30), будемъ имѣть

$$\frac{A\,(v' - v)\, \omega \frac{dp}{dt} dt}{L\omega} = \frac{dt}{T},$$

или

$$L = AT\,(v' - v)\frac{dp}{dt}\ ^{1}) \quad \ldots\ldots\ (55).$$

Разность удѣльныхъ объемовъ насыщенныхъ паровъ и жидкости при той же температурѣ обозначается обыкновенно черезъ u, такимъ образомъ предъидущее равенство приметъ видъ

$$L = AT\,u\,\frac{dp}{dt}.$$

II. Плотность насыщенныхъ паровъ.

Если теплота испаренія жидкости и ея удѣльный объемъ извѣстны и если, кромѣ того, существуетъ таблица упругостей пара, то мы можемъ, съ помощью предъидущей формулы, весьма легко опредѣлить удѣльный объемъ насыщеннаго пара при какой-бы то ни было температурѣ.

Возьмемъ для примѣра пары воды.

1) **Работы Реньо надъ упругостью пара позволя-**

---

[1]) *Клапейронъ* въ 1834 г. (*Journal de l'École polytechnique*), пришелъ къ формулѣ $L = C\,(v' - v)\frac{dp}{dt}$, гдѣ C означаетъ функцію температуры, — функція эта, получавшая впослѣдствіи названіе *функціи Карно*, должна быть одна и таже для всѣхъ тѣлъ. Гельмгольцъ, въ 1847, опредѣлилъ форму этой функціи, сравнивъ одно изъ уравненій Клапейрона съ другимъ уравненіемъ, даннымъ въ 1843 г. Гольцманомъ. Уравн. (55) дано было въ первый разъ Клаузіусомъ въ 1850 г. (Abhandlungen. Abh. I).

ютъ вычислить отношеніе $\frac{dp}{dt}$ или графическимъ способомъ посредствомъ кривой упругостей, или съ помощью эмпирической формулы, представляющей результаты изслѣдованій:

$$\text{Log}\, p = a - b\alpha^t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (56)$$

гдѣ a, b, α — постоянныя, а знакъ Log означаетъ обыкновенный логарифмъ.

Дифференцируя, получимъ немедленно

$$\frac{1}{p \log 10} dp = - b\alpha^t \log \alpha \times dt,$$

$$\frac{dp}{dt} = - bp\alpha^t \log \alpha \times \log 10.$$

гдѣ знакъ *log* означаетъ неперовскій логарифмъ. Пусть будетъ μ модуль обыкновенныхъ логарифмовъ, т. е. число, на которое должно множить неперовскіе логарифмы, чтобъ перейти къ обыкновеннымъ, въ такомъ случаѣ

$$\mu = 0{,}434294482, \quad \log \alpha = \frac{\text{Log}\, \alpha}{\mu}, \quad \log 10 = \frac{1}{\mu},$$

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{1}{\mu^2} bp\, \alpha^t \text{Log}\, \alpha;$$

α для всѣхъ изслѣдованныхъ паровъ величина очень близкая къ единицѣ, $\text{Log}\, \alpha$ отрицательный, $\frac{dp}{dt}$ слѣдовательно, величина положительная.

Для водяныхъ паровъ находимъ у Реньо

$$\text{Log}\, b = 0{,}6821547,$$

$$\text{Log}\, \alpha = \bar{1}{,}9972311.$$

2) **Теплота** испаренія L представляетъ, какъ уже было сказано, теплоту, потребляемую однимъ килограммомъ жидкости при температурѣ t для превращенія въ насыщенный при той же температурѣ паръ, подъ постояннымъ давленіемъ p, равнымъ наибольшей упругости паровъ при той же температурѣ t. Теплота испаренія L равна количеству теплоты, освобождаемому 1 килограммомъ насыщенныхъ паровъ, обращающихся въ жидкость при температурѣ t и подъ постояннымъ давленіемъ p; этотъ случай и имѣлъ мѣсто въ опытахъ Реньо, при которыхъ паръ, поступающій въ змѣевикъ, обладалъ тою же упругостью, что и въ паровикѣ.

Реньо вывелъ изъ своихъ опытовъ эмпирическую формулу, дающую *полную теплоту насыщенныхъ паровъ при температурѣ* t или, короче, *полную теплоту* λ въ функціи температуры. Полная теплота λ есть количество теплоты, которое должно сообщить 1 килограмму жидкости при 0^o, для того чтобъ возвысить температуру ея отъ 0 до t и затѣмъ обратить ее въ насыщенные при той же температурѣ t пары, подъ давленіемъ p.

Для водяныхъ паровъ отъ 0 до 195^o.

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305t \quad \ldots\ldots \quad (57).$$

Полная теплота испаренія состоитъ изъ двухъ частей, изъ которыхъ одна L, совершенно опредѣленная, другая же представляетъ количество теплоты, которое должно сообщить единицѣ вѣса жидкости для возвышенія температуры ея отъ 0 до t. Это количе-

ство теплоты зависитъ необходимо отъ претерпѣваемаго жидкостью, во время нагрѣванія, давленія. Но такъ какъ расширеніе жидкости вообще весьма невелико, а сжимаемость ея тоже ничтожна, то мы безъ значительной погрѣшности можемъ принять количество теплоты q, опредѣленное Реньо.

Для воды отъ 0^0 до 195^0

$$q = t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3 \quad \ldots \quad (58).$$

Но такъ какъ, на основаніи сказаннаго,

$$L = \lambda - q,$$

то для водяныхъ паровъ

$$L = 606{,}5 - 0{,}695t - 0{,}00002t^2 - 0{,}0000003t^3 \quad . \quad (59).$$

3) Объемъ v жидкости весьма малъ сравнительно съ объемомъ паровъ v', такъ что мы можемъ считать его неизмѣннымъ и принять, въ разсматриваемомъ случаѣ, за 1 куб. дециметръ. По изслѣдованіямъ Гирна объемъ, занимаемый 1 килограммомъ воды при 200^0 подъ соотвѣтствующимъ давленіемъ паровъ, равняется 1,159 литрамъ [1]).

Съ помощью этихъ данныхъ мы можемъ вычислить

Слѣдующая таблица заимствована изъ сочиненія Цейнера [2]); объемы $v' - v$ выражены въ кубическихъ метрахъ.

---

[1]) Annal. de chim. et de physique, t. X, 32.

[2]) Grundzüge d. mech. Wärmetheorie. Tab. I. b.

Температура	$v'-v$	Температура	$v'-v$
0 . . .	210,66	105 . . .	1,3978
5 . . .	150,23	110 . . .	1,1903
10 . . .	108,51	115 . . .	1,0184
15 . . .	79,346	120 . . .	0,8752
20 . . .	58,720	125 . . .	0,7555
25 . . .	43,963	130 . . .	0,6548
30 . . .	33,266	135 . . .	0,5698
35 . . .	25,436	140 . . .	0,4977
40 . . .	19,644	145 . . .	0,4363
45 . . .	15,315	150 . . .	0,3839
50 . . .	12,049	155 . . .	0,3388
55 . . .	9,5613	160 . . .	0,3001
60 . . .	7,6531	165 . . .	0,2665
65 . . .	6,1711	170 . . .	0,2375
70 . . .	5,0139	175 . . .	0,2122
75 . . .	4,1024	180 . . .	0,1901
80 . . .	3,3789	185 . . .	0,1708
85 . . .	2,8003	190 . . .	0,1538
90 . . .	2,3344	195 . . .	0,1389
95 . . .	1,9566	200 . . .	0,1257
100 . . .	1,6496		

Изъ этой таблицы легко вывести вѣсъ одного куб. метра насыщеннаго при различныхъ температурахъ пара. Килограммъ насыщеннаго пара, при температурѣ t, занимаетъ объемъ v' куб. метровъ; вѣсъ одного куб. метра насыщеннаго пара, при этой температурѣ, выразится въ килограммахъ посредствомъ $\frac{1}{v'}$.

Точно также легко опредѣлить плотность насыщенныхъ паровъ относительно воздуха при одинаковыхъ температурѣ и давленіи.

Слѣдующая, заимствованная изъ сочиненія Цейнера [1]), таблица показываетъ, что плотность эта возра-

[1]) Grundzüge, 288.

стаетъ и, слѣдовательно, далеко не такъ постоянна, какъ это предполагали прежде. Плотность какого-нибудь газа или пара относительно воздуха при одинаковыхъ температурахъ и давленіяхъ можетъ быть постоянна только въ томъ случаѣ, если законы расширенія и сжимаемости этого газа или пара тѣ же самые, что и для воздуха. Предполагая, что плотность насыщенныхъ паровъ постоянно равна 0,622, безъ всякаго основанія уподобляли пары атмосферному воздуху; вычисленные, на основаніи этой гипотезы, вѣса насыщенныхъ водяныхъ паровъ весьма отличаются для высокихъ температуръ отъ чиселъ, полученныхъ съ помощью формулы (55), какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

Давленіе насыщ. паровъ въ атмосферахъ.	Температура въ градусахъ Ц.	Вѣсъ 1 куб. метра нас. паровъ въ килограм. по форм. (55).	Плотность насыщ. паровъ относ. воздуха.	Вѣсъ 1 куб. метра нас. паровъ въ килогр. на основ. старой гипотез.
0,1	46,21	0,0687	0,621	0,0688
0,5	81,71	0,3153	0,633	0,3098
1	100,00	0,6059	0,640	0,5892
2	120,60	1,1631	0,648	1,1167
5	152,22	2,7500	0,662	2,5841
10	180,31	5,2703	0,676	4,8479

Публикованные въ 1860 году Фэрберномъ и Тэтомъ результаты изслѣдованій надъ плотностью паровъ воды [1]) согласуются замѣчательнымъ обра-

---

[1]). Philos. Magazine, 4 sér., t. XXI, 230. — Ann. de ch. et de phys. 3 ser., t. LXII, 249.

зомъ съ числами, выведенными изъ формулы Клаузіуса (55).

III. Теплоемкость насыщенныхъ паровъ.

Обратимся снова къ циклу MNPQ (фиг. 14). Обозначимъ черезъ μ вѣсъ воды, а черезъ m вѣсъ насыщенныхъ паровъ, когда точка, представляющая своимъ движеніемъ всѣ проходимые тѣломъ періоды измѣненій, находится въ положеніи M. Назовемъ m_1 вѣсъ паровъ, образовавшихся въ первый періодъ MN, m_2 — вѣсъ паровъ, образовавшихся во второй періодъ NP, m_3 — вѣсъ паровъ, осѣвшихъ въ теченіе третьяго и наконецъ m_4—вѣсъ паровъ, сгустившихся во время четвертаго и послѣдняго періода QM. Припомнимъ, что измѣненія MN и PQ конечныя, тогда какъ два другихъ NP и QM безконечно малы; слѣдовательно и вѣса m_1 и m_3 конечные, а m_2 и m_4 безконечно малы. Но такъ какъ циклъ нашъ замкнутый, то пары, образовавшіеся во время первой половины его MNP, осядутъ во вторую PQM и мы будемъ имѣть равенство:

$$m_1 + m_3 = m_2 + m_4 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\alpha).$$

Измѣненіе PQ имѣетъ мѣсто при постоянной температурѣ t стоградусной скалы, или абсолютной температурѣ T. Теплота испаренія L есть функція этой температуры. Измѣненіе MN происходитъ при темпе-

ратурѣ $t+dt$, отличающейся безконечно мало отъ первой. Теплота испаренія будетъ при этомъ

$$L+\frac{dL}{dt}dt,$$

количество теплоты, доставленное очагомъ, въ періодъ MN выразиться произведеніемъ

$$\left(L+\frac{dL}{dt}dt\right)m_1;$$

а уступленная холодильнику, въ періодъ PQ, теплота будетъ

$$Lm_3$$

Прилагая теорему Карно и воспользовавшись уравненіемъ (30), получимъ

$$\left(L+\frac{dL}{dt}dt\right)m_1-Lm_3=Lm_3\frac{dt}{T} \quad \ldots\ldots \quad (\beta)$$

Вѣсъ жидкости въ точкѣ Q – есть

$$\mu-m_1-m_2+m_3=\mu-m_4$$

а вѣсъ паровъ

$$m+m_1+m_2-m_3=m+m_4.$$

Въ періодъ QM вѣсъ паровъ m_4 осѣдаетъ и освобождаетъ количество теплоты Lm_4; теплота эта идетъ на нагрѣваніе вѣса жидкости $\mu-m_4$ и вѣса паровъ $m+m_4$ отъ t до $t+dt$, причемъ пары остаются насыщенными.

Это послѣднее условіе заслуживаетъ особеннаго вниманія. Положимъ, напримѣръ, что одинъ килограммъ жидкости нагрѣвается отъ t_0 до t^0, подъ перемѣннымъ давленіемъ, постоянно равнымъ упругости насыщенныхъ паровъ,—жидкость поглотитъ при

этомъ количество теплоты q; если температура должна быть возвышена не до t, а до $t + dt$, то потребное на это количество теплоты будетъ $q + dq$. Отношеніе

$$\frac{dq}{dt} = C_1$$

есть теплоемкость жидкости при температурѣ t, когда нагрѣваніе производится такимъ образомъ, что жидкость остается постоянно подъ соотвѣтственнымъ температурѣ давленіемъ насыщенныхъ паровъ. Количество теплоты q отлично отъ того количества, которое слѣдовалоло бы сообщать тѣлу для нагрѣванія его отъ t_0 до t подъ постояннымъ давленіемъ, и эта новая теплоемкость C_1 отлична отъ теплоемкости при постоянномъ давленіи p, которую мы будемъ продолжать обозначать черезъ C.

Тѣже самыя разсужденія прилагаются и къ насыщеннымъ парамъ. Положимъ, напримѣръ, что 1 килограммъ насыщенныхъ паровъ нагрѣвается отъ t_0 до t^0, оставаясь постоянно въ состояніи насыщенныхъ паровъ, а, слѣдовательно, подъ перемѣннымъ давленіемъ, всегда равнымъ, соотвѣтственной температурѣ, упругости паровъ; пары поглощаютъ при этомъ количество теплоты q; если температура, при тѣхъ же условіяхъ, возвышается отъ t_0 до $t + dt$, то потребное на это количество теплоты будетъ $q + dq$. Отношеніе

$$\frac{dq}{dt} = \gamma_1$$

есть *теплоемкость насыщенныхъ паровъ при температурѣ* t, когда нагрѣваніе происходитъ при такихъ условіяхъ, что пары остаются постоянно насыщенными. Коэффиціентъ γ_1, играющій значительную роль въ теоріи насыщенныхъ паровъ, введенъ былъ въ термодинамику, въ 1850 г., Клаузіусомъ [1]).

Въ періодъ QM вѣсъ паровъ m_4 осаждается и освобождаетъ количество теплоты Lm_4, вѣсъ жидкости $\mu - m_4$ поглощаетъ количество теплоты $(\mu - m_4)C_1 dt$, вѣсъ $m + m_4$ насыщенныхъ паровъ поглощаетъ количество теплоты $(m + m_4)\gamma_1 dt$, а такъ какъ весь этотъ процессъ произошелъ безъ варіаціи теплоты, то

$$Lm_4 = (\mu - m_4) C_1 dt + (m + m_4) \gamma_1 dt.$$

Подобное же равенство относится къ періоду NP, или къ обратному PN. Въ точкѣ P вѣсъ жидкости есть $\mu - m_1 - m_2$, а вѣсъ паровъ $m + m_1 + m_2$. При переходѣ точки P въ N вѣсъ паровъ m_2 осаждается и освобождаетъ количество теплоты Lm_2; эта теплота идетъ на безконечно малое возвышеніе температуры dt вѣса воды $\mu - m_1 - m_2$ и вѣса паровъ $m + m_1 + m_2$,

$$Lm_2 = (\mu - m_1 - m_2) C_1 dt + (m + m_1 + m_2) \gamma_1 dt.$$

Вычитая почленно послѣдніе два уравненія, одно изъ другаго получаемъ

$$L(m_4 - m_2) = (m_1 + m_2 - m_4) C_1 dt - (m_1 + m_2 - m_4) \gamma_1 dt,$$

---

[1]) Abhandlungen. Abh. I.

или, принявъ во вниманіе равенство (α)

$$m_4 - m_2 = m_1 - m_3, \quad m_1 + m_2 - m_4 = m_3,$$

мы можемъ написать послѣднее уравненіе въ такомъ видѣ

$$L\,(m_1 - m_3) = m_3\,C_1\,dt - m_3\,\gamma_1\,dt.$$

Вычитая почленно это уравненіе изъ равенства (β) и раздѣливъ разность на dt, получимъ

$$\frac{dL}{dt}\,m_1 = \left(\frac{L}{T} - C_1 + \gamma_1\right) m_3.$$

Но если мы обратимъ вниманіе на то, что вѣса m_2 и m_4 безконечно малы сравнительно съ m_1 и m_3, то на основаніи равенства (α) мы можемъ вмѣсто m_3 поставить m_1 и въ окончательномъ результатѣ будемъ имѣть:

$$\gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dt} - \frac{L}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (60).$$

Эта формула была доказана въ первый разъ Клаузіусомъ [1]) **въ 1850 г. и приложена имъ къ водяному пару съ помощью числовыхъ данныхъ Реньо.**

Эмпирическая формула (59) даетъ L въ функціи t, откуда

$$\frac{dL}{dT} = -0{,}695 - 0{,}00004\,t - 0{,}0000009\,t^2.$$

---

[1]) Abhandlungen. Abh. I.

Теплоемкость C_1 не была опредѣлена непосредственнымъ наблюденіемъ. Клаузіусъ показалъ, что теплоемкость C_1 получается весьма просто, если извѣстна теплоемкость при постоянномъ давленіи C [1]).

Въ томъ случаѣ, когда за независимыя перемѣнныя приняты давленіе и температура, количество теплоты dQ, обусловливающее безконечно малое измѣненіе, будетъ вообще (3)

$$dQ = C dt + h dp;$$

въ нашемъ же случаѣ, когда жидкость во время нагрѣванія находится всегда подъ соотвѣтствующимъ температурѣ давленіемъ насыщенныхъ паровъ, перемѣнныя p и t перестаютъ быть независимыми: онѣ связаны, одна съ другой посредствомъ эмпирической формулы (56).

Давленіе p будетъ, слѣдовательно, функціей температуры и

$$dp = \frac{dp}{dt} dt,$$

$$dQ = C dt + h \frac{dp}{dt} dt.$$

Но, согласно опредѣленію (стр. 121),

$$C_1 = \frac{dQ}{dt},$$

т. е.

$$C_1 = C + h \frac{dp}{dt}.$$

---

[1]) Abhandlungen Abh IX.

Замѣнивъ h его значеніемъ (41), получимъ наконецъ

$$C_1 = C - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (61).$$

Клаузіусъ вычислилъ по этой формулѣ теплоемкость C_1 для воды при 100°. Въ этомъ случаѣ, по Коппу,

$$\frac{dv}{dt} = 0{,}0000008.$$

Въ таблицахъ Реньо находимъ

$$\frac{dp}{dt} = 370,$$

а слѣдовательно

$$C_1 = C - 0{,}00026.$$

С весьма мало отличается отъ единицы; если мы возьмемъ для С величину, выведенную изъ эмпирической формулы Реньо

$$C = \frac{dq}{dt} = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2 \ldots (62)$$

то при 100 градусахъ

$$C = 1{,}013,$$
$$C_1 = 1{,}01274.$$

Разность между С и C_1 такъ мала, что при вычисленіяхъ, относящихся къ парамъ, мы можемъ не принимать ея въ разсчетъ и впредь будемъ употреблять вмѣсто C_1 величину С (62).

Для водяныхъ паровъ γ_1 есть величина отрицательная, какъ показываетъ слѣдующая таблица, заимствованная изъ мемуара Клаузіуса.

Температура въ град. Ц.	Теплоемкость нас. вод. паровъ.
0.	— 1,916
50.	— 1,465
100.	— 1,133
150.	— 0,879
200.	— 0,676

Эта отрицательная величина γ_1 имѣетъ, какъ мы увидимъ дальше, весьма важное значеніе. Но предварительно не безполезно сдѣлать замѣчаніе относительно формулы (61), которая прилагается ко всѣмъ состояніямъ матеріи, а слѣдовательно и къ парамъ.

Возьмемъ 1 килограммъ насыщенныхъ паровъ при температурѣ t и подъ давленіемъ p и будемъ нагрѣвать ихъ подъ тѣмъ же давленіемъ: паръ становится перегрѣтымъ. Если мы обозначимъ черезъ dq количество теплоты, поглощенное килограммомъ паровъ, при возвышеніи температуры на dt, то отношеніе

$$\frac{dq}{dt} = \gamma$$

есть теплоемкость перегрѣтыхъ паровъ, подъ постояннымъ давленіемъ p и при температурѣ t; тогда по формулѣ (61) будемъ имѣть

$$\gamma_1 = \gamma - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (63).$$

Коэффиціентъ $\frac{dv}{dt}$ относится въ этомъ случаѣ къ расширенію перегрѣтыхъ паровъ, подъ постояннымъ давленіемъ p. Теплоемкость насыщенныхъ паровъ γ_1 мы можемъ вычислить съ помощью формулы (60),

опредѣленіе же γ изъ уравненія (36) находится, какъ мы видимъ, въ зависимости отъ закона расширенія пара, когда онъ становится перегрѣтымъ, подъ постояннымъ давленіемъ, равнымъ первоначальному давленію насыщеннаго пара.

Положимъ, напримѣръ, что дѣло идетъ о водяныхъ парахъ, насыщенныхъ, первоначально при 100 градусахъ, а слѣдовательно подъ давленіемъ одной атмосферы. Таблица Цейнера (стр. 117) даетъ удѣльный объемъ этого пара, $v = 1{,}6496$ куб. метровъ. Изъ опытовъ Гирна слѣдуетъ, что при 118°,5 килограммъ перегрѣтыхъ паровъ занимаетъ подъ давленіемъ атмосферы объемъ 1,74 куб. метровъ.

Слѣдовательно, средняя величина $\frac{dv}{dt}$, подъ давленіемъ атмосферы, для промежутка отъ 100 до 118°,5 будетъ

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1{,}74 - 1{,}6496}{18{,}5} = \frac{0{,}904}{185}.$$

Кромѣ того:

$$\frac{dp}{dt} = 370, \quad T = 373, \quad \gamma_1 = -1{,}133;$$

отсюда выводимъ

$$\gamma = 0{,}453.$$

Опыты Ренью даютъ для средней теплоемкости перегрѣтыхъ, подъ давленіемъ одной атмосферы, паровъ отъ 120 до 225°. число 0,48, весьма мало отличающееся отъ предъидущаго. Принимая во вниманіе трудности, представляемыя такого рода изслѣ-

дованіями, надо сказать, что опыты Реньо и Гирна представляютъ весьма достаточное согласіе. Вмѣстѣ съ тѣмъ формулы Клаузіуса указываютъ на важное значеніе изслѣдованій Гирна надъ удѣльнымъ объемомъ перегрѣтыхъ паровъ.

IV. Безконечно малое расширеніе сухаго насыщеннаго пара.

Пусть вѣсъ жидкости μ находится, при температурѣ t, въ соприкосновеніи съ вѣсомъ насыщенныхъ паровъ m и положимъ, что температура получаетъ безконечно малое приращеніе. Вѣсъ жидкости dm превращается при этомъ въ пары и поглощаетъ количество теплоты Ldm, вѣсъ μ жидкости поглощаетъ количество теплоты $\mu C_1 dt$, а вѣсъ m паровъ—количество теплоты $m\gamma_1 dt$. Обозначивъ черезъ dQ теплоту, необходимую для произведенія этого безконечно малаго измѣненія, будемъ имѣть

$$dQ = Ldm + \mu C_1 dt + m\gamma_1 dt \quad \ldots \quad (64).$$

Если измѣненіе это произведено было безъ варіаціи теплоты, то $dQ = 0$. Прежде чѣмъ приступить къ разсмотрѣнію общаго случая, посмотримъ, что произойдетъ, если мы будемъ имѣть дѣло съ сухими, т. е. не находящимися въ соприкосновеніи съ жидкостью, насыщенными парами; для этого надо положить $\mu = 0$ и

$$Ldm + m\gamma_1 dt = 0 \quad \ldots \quad (65).$$

Уравненіе это даетъ возможность опредѣлить, что произойдетъ при безконечно маломъ расширеніи сухаго насыщеннаго пара, безъ варіаціи теплоты.

Обратимся снова къ парамъ воды; теплоемкость насыщеннаго пара γ_1 — отрицательная. Положимъ, что объемъ пара возростаетъ на безконечно малую величину. При этомъ *производится внѣшняя работа*, паръ расширяясь охлаждается, слѣдовательно, dt величина отрицательная, произведеніе $m\gamma_1 dt$ положительное, а потому dm должно быть отрицательнымъ, т. е. часть паровъ осаждается и выдѣляетъ количество теплоты Ldm, равное $m\gamma_1 dt$. И такъ, при безконечно маломъ расширеніи сухаго насыщеннаго пара, часть его осаждается.

Предположимъ, напротивъ, что паръ подвергается безконечно малому сжатію. Температура при этомъ возвышается, слѣдовательно, приращеніе dt положительное и произведеніе $\varkappa_1 dt$ отрицательное, т. е. для того, чтобъ поддержать паръ въ насыщенномъ состояніи, слѣдуетъ отнять отъ него количество теплоты $m\gamma_1 dt$; но, такъ какъ при этомъ не было жидкости, которая могла бы испариться, поглотивъ излишекъ теплоты, то паръ становится перегрѣтымъ; упругость его будетъ меньше соотвѣтствующаго данной температурѣ maximum'a. И такъ сухіе насыщенные пары воды, подвергаясь сжатію, переходятъ въ состояніе перегрѣтыхъ.

Необходимость частнаго осажденія паровъ при расширеніи и перехода ихъ въ состояніе перегрѣтыхъ

при сжиманіи была указана въ 1850 г. Клаузіусомъ, какъ непосредственное слѣдствіе изъ формулы (60). Этотъ важный результатъ, радикально противорѣчившій всѣмъ господствовавшимъ въ то время теоретическимъ воззрѣніямъ, согласуется, какъ указалъ Клаузіусъ [1]), съ тѣмъ замѣчаніемъ Памбура, что выходящій изъ локомотива паръ, произведшій уже работу, имѣетъ всегда температуру, для которой, наблюденная вмѣстѣ съ тѣмъ упругость его есть maximum [2]). Почти въ тоже время и къ такому же заключенію пришелъ и Ранкинъ [3]). Гирнъ въ 1853 г., не имѣвшій понятія о работахъ Клаузіуса и Ранкина, пришелъ тоже къ результатамъ, согласнымъ съ теоріей. Цилиндръ, закрытый съ обоихъ концовъ параллельными стеклянными пластинками, содержалъ водяные пары подъ высокимъ давленіемъ; при открываніи крана и выпусканіе части паровъ на воздухъ, густой туманъ застилалъ внутренность цилиндра [4]).

Въ 1862 г. Реньо публиковалъ свои изслѣдованія относительно скрытой теплоты и теплоемкости нѣкоторыхъ жидкостей, какъ то: сѣрнистаго углерода, алкоголя, эфира, бензина, хлороформа, хлористаго углерода, ацетона и терпентиннаго масла [5]).

---

[1]) Abhandlungen. Abh. I.

[2]) Théorie des machines à vapeur, 1844.

[3]) Transactions of the royal Edinb. soc. t. XX, 147.

[4]) Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, № 133, 129.

[5]) Mémoires de l'Académie des sciences t. XXVI.

Гирнъ, въ 1863 г., подставилъ числа данныя Ренью въ формулу Клаузіуса и нашелъ, что пары сѣрнистаго углерода должны относиться также, какъ и пары воды, тогда какъ пары эфира, наоборотъ, должны перегрѣваться при расширеніи и осаждаться подъ вліяніемъ сжатія. Гирнъ показалъ, что результаты эти подтверждаются опытомъ; сосудъ, содержащій пары эфира наполняется весьма замѣтнымъ туманомъ, если пары, подвергаются быстрому сжатію [1]). Около того же времени А. Дюпре [2]), Комбъ [3]) и Цейнеръ публиковали результаты, относящіеся къ другимъ жидкостямъ.

Слѣдующая таблица даетъ нѣсколько величинъ γ_1 для нѣкоторыхъ жидкостей при различныхъ температурахъ [4]).

t	γ_1
Сѣрнистый углеродъ.	
0	— 0,184
40	— 0,171
80	— 0,164
120	— 0,163
160	— 0,157
Ацетонъ.	
0	— 0,158
70	— 0,065
140	— 0,027

[1]) Théorie mécanique de la chaleur. 2 éd., 140.

[2]) Annales de ch. et de phys. 4 sér., t. III, 87.

[3]) Théorie méc. de la chaleur, 124.

[4]) *Verdet*, Théorie méc. de la chaleur I, 260.

t	γ_1
Эфиръ.	
0.	+ 0.116
40.	+ 0,190
80.	+ 0,128
120.	+ 0,133
Бензинъ.	
0.	— 0,155
70.	— 0,038
140.	+ 0,048
210.	+ 0,115
Хлороформъ.	
0.	— 0,107
40.	— 0,047
80.	+ 0,001
120.	+ 0,050
160.	+ 0,072
Хлористый углеродъ. CCl^4	
0.	— 0,044
80.	— 0,012
160.	+ 0,006

Изъ этой таблички видно, что пары бензина, хлороформа и хлористаго углерода относятся, при низкихъ температурахъ, какъ водяные пары, а при высокихъ, какъ пары эфира. И такъ для каждой изъ этихъ жидкостей существуетъ температура, для которой $\gamma_1 = 0$; температура эта носитъ названіе *температуры инверсіи.*

Температуру эту мы получимъ, положивъ въ формулѣ (60) $\gamma_1 = 0$ или

$$C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = 0 \ldots\ldots\ldots \quad (66).$$

Такимъ образомъ найдены были слѣдующія числа для температуры инверсіи:

Бензинъ	118°	(А. Дюпре).
Хлороформъ	121	(А. Дюпре).
	123,48	(Казенъ).
Хлористый углеродъ .	127	(А. Дюпре).

Казенъ въ 1865 г. показалъ, что теоретическіе выводы, относящіеся къ бензину и хлороформу, весьма удовлетворительно подтверждаются опытомъ. Такъ, по его изслѣдованіямъ, температуры инверсіи хлороформа и бензина весьма близко подходятъ къ 130 и 120 градусамъ [1]).

Такъ какъ величина γ_1 для всѣхъ изслѣдованныхъ жидкостей, какъ то: воды, сѣрнистаго углерода, ацетона, эфира, бензина, хлороформа, хлористаго углерода возростаетъ вмѣстѣ съ температурой, то есть основаніе предполагать, что для каждой жидкости существуетъ своя температура инверсіи. Но для большей части этихъ жидкостей точка инверсіи лежитъ внѣ предѣловъ температуръ, для которыхъ были даны эмпирическія формулы Реньо, относящіяся къ λ и q. Такимъ образомъ температура инверсіи воды будетъ, по Ранкину и А. Дюпре, около 520°, а эфира около 116°, по Дюпре.

При температурѣ инверсіи сухой, насыщенный паръ подвергаемъ ли мы его безконечно малому расширенію или сжатію остается неизмѣнно сухимъ и

[1]) Annales de chim. et de phys. 4 sér., t. XIV, 374.

насыщеннымъ; при низшей температурѣ пары отъ расширенія осаждаются, а отъ сжатія перегрѣваются, тогда какъ при температурахъ, лежащихъ выше точки инверсіи, замѣчаются обратныя явленія.

V. Конечное расширеніе насыщенныхъ паровъ безъ варіаціи теплоты.

Когда вѣсъ насыщенныхъ паровъ m находится при температурѣ t въ соприкосновеніи съ вѣсомъ жидкости μ, то количество теплоты dQ, идущее на безконечно малое измѣненіе, дается вообще формулой (64). Если безконечно малое измѣненіе происходитъ безъ варіаціи теплоты, то $dQ = 0$, и

$$Ldm + \mu C_1 dT + m\gamma_1 dT = 0 \quad \ldots \quad (67).$$

Уравненіе это даетъ возможность опредѣлить вѣсъ dm превратившейся въ паръ жидкости или осѣвшихъ паровъ при безконечно маломъ измѣненіи объема, безъ варіаціи теплоты; оно представляетъ законъ безконечно малаго расширенія насыщенныхъ паровъ, находящихся въ соприкосновеніи съ жидкостью.

Весьма легко найти законъ конечнаго расширенія, достаточно замѣнить γ_1 ея значеніемъ (60). Уравненіе (67) приметъ тогда видъ

$$Ldm + MC_1 dT + m\left(\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}\right) dT = 0 \quad \ldots \quad (68),$$

гдѣ M означаетъ постоянную сумму вѣсовъ пара и жидкости $m + \mu$.

Положимъ $\frac{mL}{T} = z$, въ такомъ случаѣ

$$dz = \frac{1}{T^2}\left(TL\frac{dm}{dT} + Tm\frac{dL}{dT} - mL\right)dT.$$

Исключивъ dm изъ двухъ предъидущихъ уравненій, получимъ

$$dz + M\frac{C_1}{T}dT = 0.$$

или

$$d\left(\frac{mL}{T}\right) + M\frac{C_1}{T}dT = 0 \ldots\ldots \quad (69).$$

Уравненіе это представляетъ въ другой формѣ законъ безконечно малаго расширенія насыщенныхъ, въ соприкосновеніи съ жидкостью, паровъ, безъ варіаціи теплоты.

Чтобъ перейти къ закону конечнаго расширенія, достаточно проинтегрировать это уравненіе отъ T_0 до T_1. Обозначивъ черезъ z_0 и z_1 соотвѣтствующія значенія отношенія $\frac{mL}{T}$, получимъ

$$z_1 - z_0 + M\int_{T_0}^{T_1}\frac{C_1}{T}dT = 0.$$

или обозначивъ черезъ m_1 и m_0 вѣса насыщенныхъ паровъ, и черезъ L_1 и L_0 теплоту испаренія, соотвѣтствующую температурамъ T_0 и T_1, будемъ имѣть, наконецъ,

$$\frac{m_1L_1}{T_1} = \frac{m_0L_0}{T_0} - M\int_{T_0}^{T_1}\frac{C_1}{T}dT \ldots\ldots \quad (70).$$

Это уравненіе даетъ возможность опредѣлить вѣсъ насыщенныхъ паровъ m_1, находящихся при температурѣ T_1 надъ жидкостью, если первоначальное состояніе было дано.

Весьма легко вычислить также весь объемъ, занимаемый жидкостью и парами. Если мы обозначимъ черезъ μ вѣсъ жидкости, черезъ m—вѣсъ насыщенныхъ, при температурѣ T паровъ, черезъ v и v'—удѣльные объемы жидкости и насыщенныхъ паровъ при данной температурѣ, то весь объемъ, занимаемый жидкостью и парами, будетъ

$$w = \mu v + mv' = Mv + m.(v' - v). \ . \ . \quad (71).$$

Подставивъ вмѣсто разности $v' - v$, ея значеніе, выведенное изъ уравненія (55), получимъ

$$w = Mv + \frac{mL}{T} \frac{1}{\left(\frac{dp}{dt}\right)} E.$$

Эта формула позволяетъ легко провѣрить, что при расширеніи насыщеннаго пара увеличеніе объема соотвѣтствуетъ пониженію температуры. Мы допустили, что это должно быть такъ (стр. 129) на основаніи простаго замѣчанія, что внѣшняя работа потребляетъ и отнимаетъ отъ жидкости и паровъ нѣкоторое количество теплоты; Филлипсъ показалъ, что это свойство есть слѣдствіе формулъ Клаузіуса [1]).

---

[1]) Comptes rendus t. LXX, 548.

Положимъ, дѣйствительно, что температура возрастаетъ на dt,—въ такомъ случаѣ объемъ w получитъ приращеніе dw, которое, если мы пренебрежемъ приращеніемъ удѣльнаго объема жидкости v, будетъ имѣть видъ

$$dw = d\left(\frac{mL}{T}\right)\frac{E}{\frac{dp}{dt}} - \frac{mL}{T}\frac{\xi\frac{d^2p}{dt^2}}{\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}dt.$$

Изъ уравненія (69) слѣдуетъ, что

$$d\left(\frac{mL}{T}\right) = -\frac{MC_1}{T}dT,$$

а потому

$$dw = -\left\{\frac{MC_1}{T}\frac{E}{\frac{dp}{dt}} + \frac{mL}{T}\frac{\xi\frac{d^2p}{d^2t}}{\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}\right\}dt.$$

Эмпирическая формула Реньо показываетъ, что $\frac{dp}{dt}$ величина положительная; кромѣ того изъ таблицъ Цейнера [1]) видно, что $\frac{dp}{dt}$ возростаетъ вмѣстѣ съ температурой; вторая пропзводная $\frac{d^2p}{dt^2}$, тоже положительная, а dt и dw, слѣдовательно, имѣютъ противуположные знаки.

Точно также не трудно вычислить внѣшнюю работу, произведенную парами въ предѣлахъ темпе-

[1]) Grundzüge. Tabellen.

ратуры T_0 и T_1. Элементъ работы, соотвѣтствующій возвышенію температуры dT есть произведеніе упругости пара p, при температурѣ T, на приращеніе объема dw или pdw.

Вся работа, совершенная между крайними температурами T_0 и T_1 будетъ

$$\int_{T_0}^{T_1} pdw.$$

Обозначивъ разность удѣльныхъ объемовъ насыщеннаго пара и жидкости $v'-v$ черезъ u, изъ уравненія (71) получимъ

$$dw = Mdv + d(mu),$$

откуда

$$\int_{T_0}^{T_1} pdw = M\int_{T_0}^{T_1} pdv + \int_{T_0}^{T_1} pd(mu).$$

Но

$$pd(mu) = d(pmu) - mudp;$$

p есть функція температуры, $dp = \frac{dp}{dT}dT$, а изъ равенства (55) имѣемъ

$$u\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T}E.$$

Обозначивъ черезъ p_0 и p_1 упругости насыщенныхъ паровъ, соотвѣтствующія температурамъ T_0 и T_1, а черезъ u_0 и u_1 соотвѣтственныя значенія u, будемъ имѣть для внѣшней работы:

$$\left.\begin{aligned}\int_{T_0}^{T_1} pdw = M\int_{T_0}^{T_1} pdv \\ + m_1 p_1 u_1 - m_0 p_0 u_0 - E\int_{T_0}^{T_1} \frac{mL}{T}\,dT\end{aligned}\right\} \quad (72)$$

гдѣ $\frac{mL}{T}$ есть функція температуры, даваемая уравненіемъ (70).

Законъ конечнаго расширенія насыщенныхъ паровъ безъ варіаціи теплоты былъ найденъ Клаузіусомъ въ 1856 г. [1]).

Прилагая предъидущія формулы къ водянымъ парамъ, мы можемъ принять теплоемкость жидкости C_1 за постоянную и тогда уравненіе (70) можетъ быть написано въ болѣе простомъ видѣ

$$\frac{m_1 L_1}{T_1} = \frac{m_0 L_0}{T_0} - MC_1 \int_T^{T_1} \frac{dT}{T}$$

или

$$\frac{m_1 L_1}{T_1} = \frac{m_0 L_0}{T_0} - MC_1 \log\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \ldots . \quad (73).$$

Выраженіе работы тоже можетъ быть упрощено. Первымъ членомъ $M\int_{T_0}^{T_1} pdv$, вслѣдствіе незначительности измѣненія удѣльнаго объема жидкости, можно пренебречь, а послѣдній членъ мы имѣемъ

---

[1]) Abhandlungen. Abh. V.

возможность легко вычислить. На основаніи предъидущаго равенства (73)

$$\frac{mL}{T} = \frac{m_0 L_0}{T_0} + MC_1 \log T_0 - MC_1 \log T.$$

Отсюда

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{mL}{T} dT = \frac{m_0 L_0}{T_0}(T_1 - T_0) + MC_1 (T_1 - T_0) \log T_0 - MC_1 \int_{T_0}^{T_1} \log T dT.$$

Замѣтивъ, что

$$\int \log T dT = T (\log T - 1) + \text{const.},$$

$$\int_{T_0}^{T_1} \log T dT = T_1 (\log T_1 - 1) - T_0 (\log T_0 - 1),$$

получимъ для произведенной работы, послѣ надлежащихъ сокращеній слѣдующее выражен

$$\int_{T_0}^{T_1} p dw = m_1 p_1 u - m_0 p_0 u_0 + E\{m_0 L_0 - m_1 L_1 - MC_1 (T_1 - T_0)\};$$

гдѣ m_1 опредѣляется уравненіемъ (73).

Клаузіусъ, которому мы обязаны предъидущими формулами, произвелъ на самомъ дѣлѣ вычисленія для того случая, когда сухой, насыщенный водяной паръ, при начальной температурѣ 150°, расширяется безъ варіаціи теплоты, оставаясь насыщеннымъ, причемъ температура понижается послѣдовательно до 125, 100, 75, 50 и 25 градусовъ. Для этого доста-

точно въ предъидущихъ формулахъ положить $m_0 = M$, $T_0 = 150 + 273$ или $t_0 = 150$ и придавать t_1 послѣдовательно значенія 125, 100 и т. д.

Клаузіусъ получилъ слѣдующую таблицу, въ которой w_0 представляетъ объемъ пара при 150° и w_1 полный объемъ при температурѣ T_1

$$t_0 = 150^0, \quad \frac{m_0}{M} = 1.$$

t_1	$\frac{m_1}{M}$	$\frac{w_1}{w_0}$	$\int_{t_0}^{t_1} pdw$
125	0,936	1,88	11300 км.
100	0,911	3,90	23200
75	0,866	9,23	35900
50	0,821	25,7	49300
25	0,776	88,7	63700

Послѣдній столбецъ представляетъ выраженную въ киллограммометрахъ работу, произведенную 1 киллограммомъ сухаго, насыщеннаго при первоначальной температурѣ, пара.

VI. Теплота паровъ и внутренняя скрытая теплота.

Опыты Ренью даютъ полную теплоту λ, необходимую для превращенія 1 килограмма жидкости при нулѣ, въ насыщенные при температурѣ t пары.

Количество теплоты, превращенное, при испареніи, во внѣшнюю работу есть

$$Ap(v' - v) = Apu,$$

гдѣ u означаетъ разность объемовъ $v'-v$ пара и жидкости.

Теплота J, оставшаяся въ парахъ, будетъ, слѣдовательно,

$$J=\lambda-Apu \quad \ldots\ldots\ldots \quad (73).$$

Цейнеръ называетъ это количество теплоты J *теплотой содержащейся въ парахъ* или короче *теплотой пара;* она показываетъ насколько единица вѣса насыщенныхъ паровъ содержитъ болѣе калорій, чѣмъ единица вѣса соотвѣтствующей жидкости. при нулѣ.

Единица вѣса жидкости, испаряясь при температурѣ t, подъ давленіемъ p, равнымъ упругости насыщенныхъ при той же температурѣ паровъ, поглощаетъ количество теплоты L; часть этой теплоты Apu идетъ на внѣшнюю работу, другая же часть

$$\rho = L - Apu$$

остается въ парахъ.

Цейнеръ называетъ количество теплоты ρ *внутренней скрытой теплотой*; она показываетъ, насколько единица вѣса насыщенныхъ паровъ содержитъ болѣе калорій, чѣмъ единица вѣса жидкости *при той же температурѣ*

«Я ввелъ, говоритъ Цейнеръ, въ механическую теорію теплоты величины J и ρ, не только потому, что употребленіе ихъ упрощаетъ всѣ вычисленія, относящіяся къ парамъ, но также и потому, что онѣ имѣютъ гораздо болѣе общее значеніе, чѣмъ величины λ и L. Теплота паровъ J и скрытая внутренняя

теплота ρ не зависять ни та ни другая..отъ способа, которымъ произведено было испареніе; тогда какъ, вводя въ вычисленіе полную теплоту λ и теплоту испаренія L, мы должны всегда предполагать, что пары образовались подъ *постояннымъ давленіемъ*»[1]).

Достаточно будетъ одного примѣра, чтобъ показать, какимъ образомъ можно пользоваться величинами J и ρ при изученіи насыщенныхъ паровъ.

Пусть, какъ и прежде, вѣсъ жидкости μ при температурѣ t находится въ соприкосновеніи съ вѣсомъ паровъ m и положимъ, что температура получаетъ безконечно малое приращеніе dt. Вѣсъ жидкости dm превращается въ паръ и поглощаетъ количество теплоты Ldm; количество теплоты, необходимое для нагрѣванія жидкости есть $\mu C_1 dT$, а для нагрѣванія паровъ $m\gamma_1 dT$; такъ что все количество теплоты dQ, обусловливающее это измѣненіе, будетъ (64)

$$dQ = Ldm + \mu C_1 dT + m\gamma_1 dT.$$

Обозначимъ черезъ μq количество теплоты, сообщенное вѣсу μ жидкости, отъ нуля градусовъ, гдѣ q есть количество теплоты, необходимое для возвышенія отъ 0 до t^0 температуры единицы вѣса жидкости подъ перемѣннымъ давленіемъ, постоянно равнымъ упругости насыщенныхъ паровъ. Теплота па-

---

[1]) Grundzüge, 271.

ровъ есть mJ; количество теплоты, содержащееся въ жидкости и парахъ будетъ, слѣдовательно,

$$\mu q + mJ.$$

Количество теплоты dQ, потребляемое безконечно малымъ измѣненіемъ, будетъ, такимъ образомъ, равняться приращенію $d(\mu q + mJ)$, соотвѣтствующему возвышенію температуры dT, сложенному съ количествомъ теплоты, превращенной во внѣшнюю работу. Но элементъ внѣшней работы есть произведеніе давленія p на приращеніе объема mu или $pd(mu)$, а слѣдовательно

$$dQ = d(\mu q + mJ) + Apd(mu).$$

$J = \lambda - Apu = q + L - Apu$; откуда, замѣтивъ при томъ, что сумма $m + u$ есть величина постоянная,

$$dQ = (\mu + m)\,dq + d(mL) - Ad(ptu) + Apd(mu).$$

Развернувъ скобки и принявъ во вниманіе что p, q и L суть функціи температуры, получимъ

$$dQ = (\mu + m)\frac{dq}{dT}dT + Ldm + m\frac{dL}{dT}dT - Amu\frac{dp}{dT}dT.$$

Замѣтивъ что $\frac{dq}{dT}$ есть теплоемкость жидкости подъ давленіемъ постоянно равнымъ упругости насыщенныхъ паровъ и замѣнивъ u его зна[illegible]
(55) будемъ имѣть

$$dQ = (\mu + m)\,C_1 dT + Ldm + m\frac{dL}{dT}dT - m\frac{L}{T}dT \quad . \quad (77).$$

Приравнявъ это выраженіе dQ предъидущему, мы приходимъ, послѣ очевидныхъ сокращеній, къ формулѣ (60), дающей теплоемкость насыщенныхъ паровъ

$$\gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}.$$

Выраженіе (77) можетъ быть также приложено къ изученію расширенія насыщенныхъ паровъ безъ варіаціи теплоты; въ этомъ случаѣ $dQ = 0$ и мы снова возвращаемся къ уравненію (68), выражающему законъ безконечно малаго расширенія пара независимо отъ какого бы то ни было представленія о теплоемкости насыщенныхъ паровъ

$$(\mu + m) C_1 dT + L dm + m \frac{dL}{dT} dT - m \frac{L}{T} dT = 0.$$

Въ частномъ случаѣ насыщеннаго сухаго пара $\mu = 0$ и

$$L dm = - \left(C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \right) m dT.$$

Такимъ образомъ dm имѣетъ знакъ противуположный относительно $C + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$ и мы опять находимъ результаты, относящіеся къ безконечно малому расширенію насыщеннаго сухаго пара.

Предъидущія разсужденія приводятъ къ другому рѣшенію задачи расширенія насыщенныхъ паровъ.

VII. Другое рѣшеніе задачи расширенія насыщенныхъ паровъ.

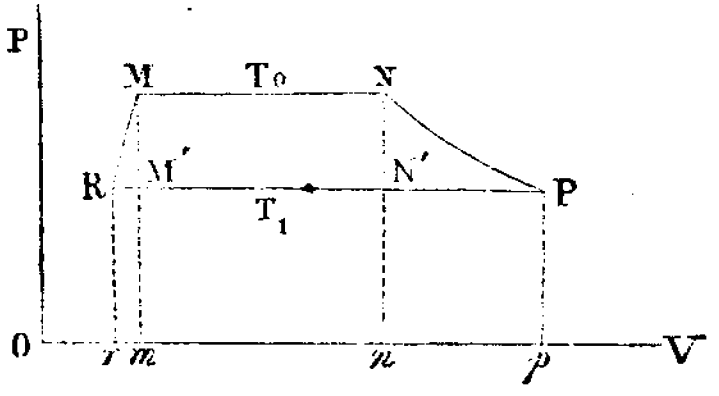
Изученіе расширенія насыщенныхъ паровъ столь важно, что мы считаемъ нелишнимъ представить еще новое рѣшеніе этой задачи.

Возьмемъ вѣсъ жидкости M, при температурѣ T_0 и подъ давленіе p_0, равнымъ упругости насыщенныхъ, при этой температурѣ, паровъ и подвергнемъ ее слѣдующему циклу измѣненій.

1) Жидкость испаряется частью при температурѣ T_0; образуется вѣсъ паровъ m_0 насчетъ теплоты, доставляемой очагомъ; точка M описываетъ при этомъ прямую линію MN, параллельную оси объемовъ.

2) Паръ расширяется безъ варіаціи теплоты; объемъ, занимаемый жидкостью и парами возрастаетъ; точка N пробѣгаетъ адіабатическую линію NP и въ точкѣ P температура понижается отъ T_0 до T_1; давленіе p_1 будетъ равняться упругости насыщенныхъ, при температурѣ T_1, паровъ.

Фиг. 15.



3) Пары подвергаются сжатію подъ постояннымъ давленіемъ p_1, до тѣхъ поръ пока всѣ они не обратятся въ жидкость; точка P пробѣгаетъ линію PR, параллельную оси объемовъ; вѣсъ паровъ m_1 осаждается, уступая освобожденную теплоту холодильнику.

4) Жидкость, вѣсъ которой сдѣлался снова M, подвергается нагрѣванію отъ T_1 до T_0, подъ давленіемъ, непрерывно возростающимъ отъ p_1 до p_0 и соотвѣтствующимъ постоянно упругости насыщенныхъ при данной температурѣ паровъ; точка R описываетъ, при этомъ кривую RM.

Циклъ этотъ замкнутый, а также, въ чемъ весьма легко убѣдиться,—обратимый. Теорема Карно, слѣдовательно, къ нему примѣнима и мы имѣемъ право воспользоваться формулой Клаузіуса (34)

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

Отъ M до N очагъ доставляетъ количество теплоты $m_0 L_0$, гдѣ L_0 теплота испаренія при постоянной температурѣ T_0.

Отъ N до P измѣненіе идетъ безъ варіаціи теплоты.

Отъ P до R холодильникъ отнимаетъ количество теплоты $m_1 L_1$, гдѣ L_1 теплота испаренія при температурѣ T_1, неизмѣнной для всего третьяго періода.

Отъ R до M температура повышается; теплота, доставляемая жидкости очагомъ для кажда-

го безконечно малаго приращенія dT, будетъ $MC_1 dT$.

Разсматривая количества теплоты, доставляемыя очагомъ, какъ положительныя, а уступаемыя холодильнику, какъ отрицательныя, мы будемъ имѣть

$$\frac{m_0 L_0}{T_0} - \frac{m_1 L_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_0} \frac{MC_1}{T} dT = 0,$$

или

$$\frac{m_1 L_1}{T_1} = \frac{m_0 L_0}{T_0} - M \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_1}{T} dT.$$

Мы пришли, такимъ образомъ къ уравненію (70), представляющему законъ конечнаго расширенія насыщенныхъ паровъ. Отсюда же легко выводится законъ безконечно малаго расширенія (69)

$$d\left(\frac{mL}{T}\right) + \frac{MC}{T} dT = 0.$$

Исключивъ dm изъ предъидущаго равенства и уравненія (64), которое можетъ быть написано *a priori*, мы безъ труда находимъ выраженіе γ_1, т. е. формулу (60).

Мы достигли, такимъ образомъ, синтетически результатовъ, добытыхъ первоначально (стр. 134) аналитическимъ путемъ и дозволившихъ намъ перейти отъ закона безконечно малаго къ закону конечнаго расширенія. Мы считали полезнымъ указать методъ, посредствомъ котораго Клаузіусъ дошелъ до опредѣленія величины теплоемкости насыщенныхъ паровъ

и посредствомъ котораго онъ открылъ, столь важный въ теоріи паровыхъ машинъ, законъ расширенія насыщенныхъ паровъ.

VIII. Экономическій коэффиціентъ паровыхъ машинъ.

Обратимся снова къ циклу RMNP (фиг. 15). Пусть будутъ T_1 температура холодильника и T_0 температура паровъ при выходѣ изъ паровика, а слѣдовательно и температура паровъ, дѣйствующихъ въ цилиндрѣ съ полнымъ давленіемъ; мы пренебрегаемъ при этомъ, разумѣется, несовершенствами машины, какъ-то: охлажденіемъ стѣнокъ, неравенствомъ давленій въ цилиндрѣ и паровикѣ и пр.

Обозначимъ по прежнему черезъ p_0 и p_1 упругости насыщенныхъ паровъ при температурахъ T_0 и T_1. Одно изъ основаній поршня выдерживаетъ давленіе p_0, когда паръ работаетъ съ полнымъ давленіемъ, и перемѣнное давленіе въ предѣлахъ p_0 и p_1, когда температура расширяющагося пара понижается отъ T_0 до T_1. Мы предположимъ далѣе, что другое основаніе поршня подвергается постоянно противуположному давленію, равному упругости пара p_1, соотвѣтствующей температурѣ холодильника.

Если машина не снабжена холодильникомъ, то мы можемъ все-таки разсматривать внѣшній воздухъ, какъ холодильникъ при температурѣ 100°; p_1 равняется въ такомъ случаѣ давленію атмосферы.

1) Вѣсъ воды m_0 нагрѣвается въ паровикѣ отъ температуры T_1 до T_0; точка K пробѣгаетъ кривую KM, отличающуюся весьма мало отъ прямой, перпендикулярной къ оси объемовъ.

2) Паръ образуется при температурѣ T_0 и дѣйствуетъ полнымъ своимъ давленіемъ въ цилиндрѣ. Точка M пробѣгаетъ прямую MN, представляющую приращеніе объема жидкости вслѣдствіе превращенія ея въ насыщенные пары упругости p_0=Mm. Работа паровъ, дѣйствующихъ съ полной упругостью, будетъ

$$p_0 \times \text{MN} = \text{площ. MN}mn,$$

а работа сопротивленія равняется

$$p_1 \times \text{MN} = \text{площ. M}'\text{N}'mn.$$

Избытокъ первой работы надъ второй выразится, слѣдовательно, площ. MNM'N'.

3) Паръ расширяется далѣе отъ T_0 до T_1, точка N пробѣгаетъ кривую NP, работа движущей силы выразится площадью NPnp, работа же сопротивленія площадью N'Pnp, такъ что избытокъ первой работы надъ второй въ періодъ полнаго расширенія равняется площади NN'P.

И такъ возможная работа, паровой машины выражается площадью криволинейной трапеціи MNPM', очень мало отличающейся отъ площади трапеціи MNPR. Площадь эту легко вычислить; теплота, эквивалентная возможной работѣ, есть избытокъ теплоты, почерпнутой

изъ очага надъ количествомъ теплоты, уступленной холодильнику. Теплота q, доставленная очагомъ, состоитъ изъ двухъ частей: 1) изъ теплоты, идущей на нагрѣваніе вѣса жидкости m_0 отъ T_1 до T_0, т. е. $m_0 C_1 (T_0 - T_1)$, гдѣ C_1 есть средняя теплоемкость жидкости между температурами T_1 и T_0 и 2) изъ теплоты, необходимой для превращенія въ паръ вѣса жидкости m_0 при температурѣ T_0; такимъ образомъ

$$q = m_0 C_1 (T_0 - T_1) + m_0 L_0.$$

Теплота q', уступленная холодильнику, есть количество теплоты, освобожденное вѣсомъ паровъ m_1, осаждающихся при температурѣ T_1,

$$q' = m_1 L_1.$$

По уравненіе (73) даетъ

$$m_1 L_1 = m_0 L_0 \frac{T_1}{T_0} - m_0 C_1 T_1 \log \frac{T_1}{T_0}.$$

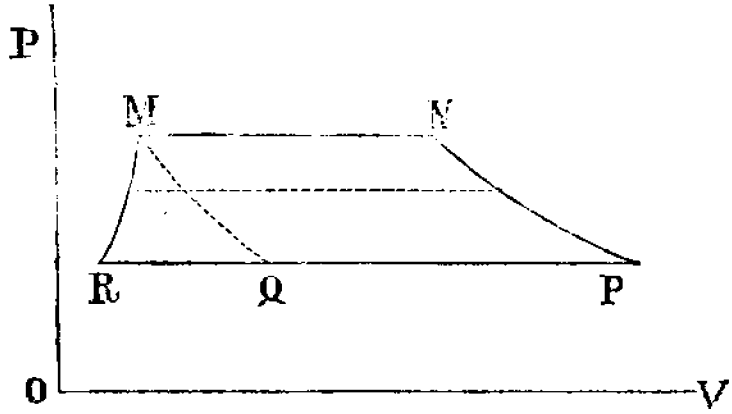
Теплота, которой можно воспользоваться, есть $q - q'$, а экономическій коэффиціентъ паровой машины съ полнымъ расширеніемъ будетъ слѣдовательно

$$\frac{q - q'}{q} = \frac{L_0 \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) + C_1 \left(T_0 - T_1 + T_1 \log \frac{T_1}{T_0}\right)}{L_0 + C_1 (T_0 - T_1)}.$$

Когда машина работаетъ согласно циклу Карно въ предѣлахъ температуры T_0 и T_1, то экономическій коэффиціентъ maximum будетъ $1 - \frac{T_1}{T_0}$; экономическій коэффиціентъ паровой машины съ полнымъ расши-

реніемъ тѣмъ болѣе приближается къ этому maximum'у, чѣмъ менѣе удалены другъ отъ другатемпературы T_1 и T_0, какъ это видно изъ предъидущей формулы.

Фиг. 16.



Въ этомъ легко, впрочемъ, убѣдиться и непосредственно. Проведемъ (фиг. 16) адіабатическую линію MQ, которую описала бы точка M, еслибы расширеніе имѣло мѣсто безъ варіаціи теплоты; паровая машина съ полнымъ расширеніемъ можетъ быть разсматриваема какъ совокупность двухъ машинъ, опредѣляемыхъ циклами MNPQ и MQR. Первая машина подчиняется циклу Карно и обладаетъ, слѣдовательно, экономическимъ коэффиціентомъ maximum'омъ; вторая машина обусловливается другимъ обратимымъ цикломъ, отличнымъ отъ цикла Карно, и обладаетъ поэтому меньшимъ экономическимъ коэффиціентомъ. Но изъ фигуры (16) видно, что полный циклъ MNPR тѣмъ болѣе приближается къ циклу Карно, чѣмъ менѣе удалены другъ отъ друга прямыя PR и MN, т. е. чѣмъ ближе другъ къ другу температуры T_0 и T_1.

Экономическій коэффиціентъ машины съ полнымъ расширеніемъ, въ предѣлахъ температуры 150 и 50° легко вычисляется съ помощью предъидущей формулы; положивъ

$$T=273+150, \quad T_1=273+50,$$

находимъ для него число 0,218.

Экономическій коэффиціентъ, опредѣляемый теоремой Карно, есть

$$\frac{T_0-T_1}{T_0}=0,237.$$

Относительная полезность паровой машины съ полнымъ расширеніемъ въ предѣлахъ температуры 150 и 50° будетъ, слѣдовательно, (стр. 71)

$$\frac{0,218}{0,237}=0,91.$$

Экономическій коэффиціентъ машины съ нагрѣтымъ воздухомъ, которую мы разсматривали выше (стр. 69), работающей между тѣми же крайними температурами, равняется 0,126, а ея относительная полезность будетъ

$$\frac{0,126}{0,237}=0,53.$$

Паровая машина представляетъ, такимъ образомъ, въ теоретическомъ отношеніи, значительное преимущество передъ машинами съ нагрѣтымъ воздухомъ.

На практикѣ не пользуются полнымъ расширеніемъ; и дѣйствительно, таблица Клаузіуса (стр. 141) показываетъ, что при полномъ расширеніи отъ 150

до 50° объемъ расширеннаго пара превосходитъ въ 26 разъ первоначальный объемъ. Къ тому же и не было бы большой выгоды доводить расширеніе до конца; изъ фигуры (16) видно, что работа, производимая расширеніемъ, дѣлается все слабѣе по мѣрѣ увеличенія объема; въ этомъ точно также легко убѣдиться съ помощью таблицы Клаузіуса (стр. 141), которая позволяетъ вычислить, что̀ мы теряемъ въ работѣ, не доводя расширеніе до конца.

Опредѣленная выше для паровой машины съ полнымъ расширеніемъ величина относительной полезности прилагается только къ совершенной машинѣ; мы не принимали въ разсчетъ ни работы питанія машины, ни различія въ давленіяхъ въ цилиндрѣ и въ паровикѣ, ни потери теплоты охлажденіемъ, а имѣли лишь въ виду приложеніе предъидущихъ теорій къ самому простѣйшему случаю паровыхъ машинъ, отсылая для болѣе подробнаго изученія этихъ двигателей къ сочиненіямъ Клаузіуса, Цейнера, Гирна, Комба и др.

Мы разсмотримъ еще только, съ точки зрѣнія предъидущихъ теорій, какую роль въ паровой машинѣ играетъ рубашка Уатта.

Неизвѣстно, съ какой именно цѣлью Уаттъ помѣщалъ рабочій цилиндръ въ центрѣ другаго цилиндра и въ образованное, такимъ образомъ, кольцеобразное пространство заставлялъ проходить паръ передъ поступленіемъ его въ золотникъ цилиндра.

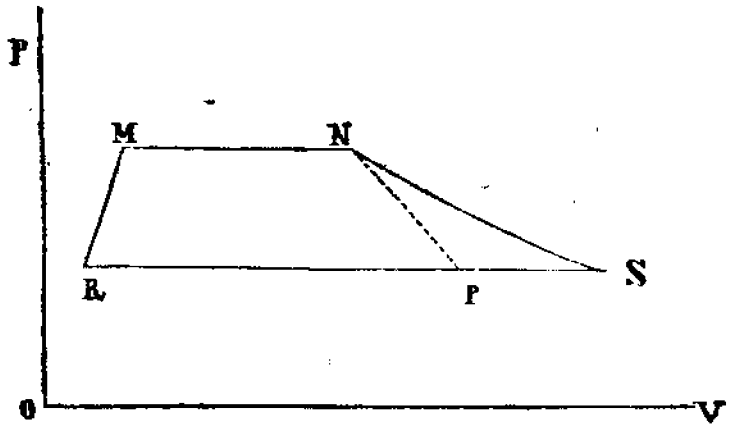
Это расположеніе, употреблявшееся строителями, болѣе или менѣе точно копировавшими машину Уатта, сдѣлалось впослѣдствіи предметомъ довольно рѣзкихъ нападокъ. Если паровая рубашка предназначается, говорили, для предупрежденія охлажденія рабочаго цилиндра, то было бы гораздо проще окружить его какимъ-нибудь дурнымъ проводникомъ теплоты, вмѣсто того чтобъ помѣщать въ цилиндръ бо́льшихъ размѣровъ, тѣмъ самымъ еще сильнѣе подверженный охлажденію. Паровая рубашка была отброшена многими строителями. Вскорѣ однако должны были снова къ ней возвратиться.

Опыты Комба и Гирна показали несомнѣннымъ образомъ, что при совершенно-равныхъ условіяхъ и при томъ же количествѣ топлива рубашка Уатта увеличиваетъ на 25% работу паровой машины. Польза этого приспособленія была, такимъ образомъ, доказана; оставалось только найти теоретическое объясненіе доставляемыхъ имъ выгодъ.

Клаузіусъ установилъ весьма важную теорему, что насыщенные пары воды при расширеніи отчасти осаждаются. Изъ этого вытекаетъ, что для поддержанія паровъ во время расширенія въ насыщенномъ состояніи, должно сообщить имъ нѣкоторое количество теплоты. Если условіе это выполнится, то несомнѣнно и произведенная работа будетъ гораздо больше. При равныхъ давленіяхъ въ томъ и другомъ случаѣ объемъ оставшагося насыщеннымъ пара, превосходитъ объемъ уже отчасти осѣвшаго,

такъ что кривая NP фигуры 15 перенесется вправо отъ оси давленій и займетъ положеніе NS (фиг. 17). Работа, слѣдовательно, возростаетъ, но при этомъ расходуется также и теплота. Еслибы можно было воспользоваться для этого теплотой, теряемой очагомъ, то выгода была бы несомнѣнна; если же теплота, необходимая для поддержанія паровъ рабочаго цилиндра въ насыщенномъ состояніи во время расширенія, доставляется парами рубашки Уатта, то въ этомъ случаѣ количество потребленнаго горючаго матеріала должно возрости; надо изслѣдовать, будетъ ли приращеніе работы вознаграждать излишній расходъ тепла.

Фиг. 17.



Разсмотримъ циклъ MNSR, сохраняя прежнія обозначенія.

Отъ R до M расходъ теплоты будетъ $m_0 C_1 (T_0 — T_1)$.

Отъ M до N онъ будетъ равенъ $m_0 L_0$.

Отъ N до S для поддержанія пара въ насыщен-

номъ состояніи необходимо сообщать ему количество теплоты

$$m_0 \int_{T_0}^{T_1} \gamma_1 \, dt,$$

обозначая по прежнему черезъ γ_1 теплоемкость насыщенныхъ паровъ при температурѣ T_1. Полный расходъ теплоты будетъ, слѣдовательно, въ расматриваемомъ нами случаѣ

$$q = m_0 C_1 (T_0 - T_1) + m_0 L_0 + m_0 \int_{T_0}^{T_1} \gamma_1 dT.$$

На основаніи уравненія (60)

$$\int_{T_0}^{T_1} \gamma_1 dT = C_1 (T_1 - T_0) + L_1 - L_0 - \int_{T_0}^{T_1} \frac{T}{L} dT;$$

откуда

$$q = m_0 L_1 + m_0 \int_{T_1}^{T_0} dT.$$

Теплота, уступленная холодильнику въ періодъ SR, будетъ

$$q' = m_0 L_1$$

а экономическій коэффиціентъ

$$\frac{q - q'}{q} = \frac{\int_{T_1}^{T_0} \frac{L}{T} \, dT}{L_1 + \int_{T_1}^{T_0} \frac{L}{T} dT}.$$

Эмпирическая формула Реньо дастъ L въ функціи t (стр. 116); подставивъ, вмѣсто t, $T-273$, мы получимъ немедленно L въ функціи T; интегрированіе не представляетъ никакихъ затрудненій. Предположивъ по прежнему, что полное расширеніе происходитъ между 150 и 50 градусами, мы получимъ для экономическаго коэффиціента число 0,177.

Такъ какъ экономическій коэффиціентъ *обыкновенной* паровой машины съ полнымъ расширеніемъ и при тѣхъ же предѣлахъ температуры равняется 0,218, то мы должны заключить, что выгода, доставляемая паровой рубашкой, заключается не въ томъ, что она поддерживаетъ пары въ насыщенномъ состояніи.

Комбъ [1]) объясняетъ преимущества паровой рубашки; тѣмъ, что она предохраняетъ отъ охлажденія стѣнки двигательнаго цилиндра, во время сообщенія его съ холодильникомъ, и предупреждаетъ, такимъ образомъ, осажденіе поступающихъ въ него паровъ.

IX. Плавленіе.

Джемсъ Томсонъ въ 1849 году путемъ теоретическихъ соображеній пришелъ къ слѣдующему замѣчательному результату: *съ увеличеніемъ давленія*

[1]) Théorie mécanique de la chaleur, 173.

должна понижаться температура замерзанія воды. Онъ опредѣлилъ, вмѣстѣ съ тѣмъ, что съ увеличеніемъ давленія на одну атмосферу точка плавленія льда понижается на 0,0075 Ц. [1]). Въ 1850 году Клаузіусъ развилъ и дополнилъ разсужденія Д. Томсона [2]).

Разсужденія, относящіяся къ испаренію, прилагаются непосредственно и къ плавленію, и если мы обозначимъ скрытую теплоту плавленія или, короче, теплоту плавленія, черезъ L, черезъ v удѣльный объемъ твердаго тѣла, черезъ v' удѣльный объемъ того же тѣла въ расплавленномъ состояніи, черезъ p давленіе, подъ которымъ происходитъ плавленіе при абсолютной температурѣ T, то на основаніи уравненія (55) будемъ имѣть:

$$L=AT(v'-v)\frac{dp}{dt} \cdot \quad \ldots \quad (78).$$

Когда дѣло шло о насыщенныхъ парахъ, то p, было функціей t, опредѣляемой посредствомъ наблюденій, а удѣльный объемъ насыщенныхъ паровъ былъ неизвѣстенъ. Въ настоящемъ же случаѣ, напротивъ того, удѣльный объемъ жидкости v' извѣстенъ, отношеніе же $\frac{dp}{dt}$ неизвѣстно и можетъ быть выведено изъ предъидущаго равенства.

---

[1]) Transactions of the royal soc. of Edinb t. XVI, 575, и Ann. de. ch. et de phys. 3 sér., t. XXXV, 376.

[2]) Abhandungen. Abh. I.

Отношеніе это опредѣляетъ приращеніе давленія, соотвѣтствующее безконечно малому измѣненію температуры плавленія; оно имѣетъ знакъ, противуположный разности $v'—v$. Если твердое тѣло расширяется, претерпѣвая плавленіе, то разность $v'—v$ положительная и приращеніе давленія будетъ имѣть слѣдствіемъ пониженіе температуры. Напротивъ того, если твердое тѣло, превращаясь въ жидкость, сжимается, что имѣетъ мѣсто напр. для льда, то разность $v'—v$ отрицательная и приращенію давленія соотвѣтствуетъ пониженіе температуры плавленія.

Это теоретическое соображеніе, высказанное первоначально Дж. Томсономъ, было вполнѣ подтверждено наблюденіями В. Томсона. Два наиболѣе тщательно произведенныхъ опыта даютъ для давленій 8,1 и 16,8 атмосферъ пониженія температуры 0,059° и 0,129° Ц. Теорія же даетъ для этихъ пониженій 0,061° и 0,126° [1]).

Муссонъ показалъ въ 1858 году, что вода подъ громаднымъ давленіемъ, которое онъ опредѣляетъ въ 13000 атмосферъ, можетъ оставаться въ жидкомъ состояніи даже при —18° Ц. [2]).

Бунзенъ опредѣлилъ въ 1850 году вліяніе давленія на температуру плавленія спермацета и парафина, объемъ которыхъ при переходѣ изъ твердаго состоянія въ жидкое увеличивается. Резуль-

---

[1]) Phil. magaz. 3 sér. t. XXXVII. 103. Ann. de ch. et de phys. 3 sér. t. XXXV, 381.

[2]) Pogg. Ann. t. CV, 161.

таты оказались совершенно согласными съ теоріей: такимъ образомъ, спермацетъ, подъ давленіемъ одной атмосферы, плавится при температурѣ 47,7°, а подъ давленіемъ 156 атмосферъ при 50,9°; парафинъ плавится при 46,3° подъ давленіемъ одной атмосферы и 49,9° подъ давленіемъ ста атмосферъ [1]). Опыты Гопкинса надъ спармацетомъ, сѣрой и стеариномъ послужили новымъ подтвержденіемъ предъидущей теоріи.

Клаузіусъ въ 1850 г. [2]) приложилъ къ плавленію формулы, установленныя имъ для насыщенныхъ паровъ. Въ этомъ случаѣ, обозначивъ черезъ γ_1 теплоемкость насыщенныхъ паровъ при температурѣ t, черезъ C_1, теплоемкость при той же температурѣ жидкости, находящейся постоянно подъ давленіемъ, равнымъ упругости насыщенныхъ паровъ и черезъ L теплоту испаренія при температурѣ t, мы имѣемъ (60)

$$\gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (79)$$

Таже самая формула прилагается и къ плавленію, причемъ:

L означаетъ теплоту плавленія;

γ_1—теплоемкость жидкости при температурѣ t, предполагая, что жидкость во все время нагрѣва-

---

[1]) Pogg. Ann. t. LXXXI, 362.

[2]) Abhandlungen. Abh. 1.

нія находится подъ давленіемъ, соотвѣтствующимъ температурѣ плавленія тѣла;

C_1 — теплоемкость тѣла въ твердомъ состояніи, при температурѣ t, предполагая, что во все время нагрѣванія тѣло находится подъ такимъ давленіемъ, подъ которымъ оно плавится при соотвѣтствующей температурѣ.

Обозначивъ черезъ γ и C теплоемкости того же тѣла въ жидкомъ и твердомъ состояніи при температурѣ t и подъ постояннымъ давленіемъ p, мы будемъ имѣть по формулѣ Клаузіуса (стр. 125):

$$\gamma_1 = \gamma - AT \frac{dv}{dt} \frac{dp}{dt},$$

$$C_1 = C - AT \frac{dv}{dt} \frac{dt}{dt}.$$

Для воды при 0°, подъ постояннымъ давленіемъ одной атмосферы, $\gamma = 1$, $C = 0{,}48$; отношеніе $\frac{dp}{dt}$ дается уравненіемъ (78); коэффиціенты $\frac{dv}{dt}$ относятся соотвѣтственно къ водѣ и кольду при 0°. Клазіусъ нашелъ слѣдующія значенія

$$\gamma_1 = 0{,}95, \qquad C_1 = 0{,}62,$$

подставивъ которыя въ предъидущее уравленіе (79), получимъ

$$\frac{dL}{dt} = 0{,}62 \ ^1).$$

Клаузіусъ вывелъ изъ своихъ формулъ слѣдую-

---

¹) Abhandlungen. Abh. IX.

щее заключеніе: теплота плавленія льда съ возрастаніемъ давленія становится меньше; теплота плавленія льда убываетъ на 0,62, когда точка плавленія понижается на 1°, что предполагаетъ давленіе, превышающее 100 атмосферъ. Это измѣненіе теплоты плавленія льда, выведенное теоретически Клаузіусомъ, слишкомъ незначительно для того, чтобы его можно было обнаружить непосредственнымъ опытомъ.

Теорія плавленія и испаренія основывается на однѣхъ и тѣхъ же формулахъ; но опытныя данныя различны для этихъ случаевъ.

Законы, связывающіе упругость и теплоту испаренія насыщенныхъ паровъ съ температурой даются опытомъ; теорія позволяетъ установить связь между удѣльнымъ объемомъ и теплоемкостью насыщенныхъ паровъ.

Въ случаѣ плавленія, опытъ опредѣляетъ, теплоту плавленія, объемъ жидкости и ея теплоемкость; теорія указываетъ связь между давленіемъ и точкой плавленія и между теплотой плавленія и его температурой.

X. Диссоціація.

Открытіе диссоціаціи, «одно изъ самыхъ крупныхъ пріобрѣтеній не только въ химіи, но и вообще въ естественной философіи» [1]), было сдѣлано Г. Сентъ-

[1]) *Dumas*. Comptes rendus, LXVII, 597.

Клэръ-Девилемъ. Замѣчательныя изслѣдованія этого знаменитаго химика надъ диссоціаціей нѣкоторыхъ тѣлъ, считавшихся до тѣхъ поръ неразложимыми подъ вліяніемъ теплоты, какъ-то: водяныхъ паровъ, окиси углерода, углекислоты, сѣрнистой и хлористоводородной кислотъ [1]), изслѣдованія Дебрэ надъ диссоціаціей углекислой извести и эфлоресценціей солей, работы Изамбера надъ нѣкоторыми хлоро-амміачными соединеніями, наблюденія Готефейля надъ диссоціаціей іодистоводородной кислоты Жернеза надъ превращеніемъ дву-углекислыхъ солей въ среднія и т. д. могутъ быть сведены къ слѣдующему.

Если мы будемъ нагрѣвать водяные пары, напр., до весьма высокой температуры въ ограниченномъ пространствѣ, то часть ихъ разложится на кислородъ и водородъ, и это частное разложеніе или *диссоціація* остановится только тогда, когда смѣсь этихъ газовъ пріобрѣтетъ опредѣленную упругость, которая и будетъ *упругостью диссоціаціи* при данной температурѣ.

При дальнѣйшемъ возвышеніи температуры новое количество паровъ диссоціируется и разложеніе останавливается, когда смѣсь кислорода и водорода пріобрѣтетъ большую упругость,

---

[1]) *H. Sainte-Claire Deville.* Leçons sur la dissociation professées devant la Société Chimique. 1864. — *Debray*, статья Dissociation въ Dictionnaire de Chimie pure et appliquée.

соотвѣтствующую упругости диссоціаціи при этой новой температурѣ. При охлажденіи смѣси водяныхъ паровъ и газовъ, происшедшихъ при диссоціаціи, обнаруживаются обратныя явленія; пониженіе температуры влечетъ за собою вновь соединеніе извѣстнаго количества газовъ и образованіе водяныхъ паровъ останавливается только тогда, когда упругость смѣси кислорода и водорода становится равной упругости диссоціаціи, соотвѣтствующей новой болѣе низкой температурѣ.

Диссоціація углекислой извести, изученная такъ обстоятельно Дебрэ, представляетъ подобные же результаты. Онъ нагрѣвалъ исландскій шпатъ послѣдовательно въ пустотѣ до температуры кипѣнія ртути, сѣры, кадмія и цинка, 350, 440, 860 и 1040 градусовъ. При 350° разложенія не замѣчается, при 440° оно весьма слабо, при 860° оно становится замѣтнымъ и останавливается, когда выдѣленная углекислота пріобрѣтаетъ упругость 85 млм.; при 1040°, разложеніе идетъ гораздо быстрѣе и соотвѣтствующая этой температурѣ упругость углекислоты будетъ уже 520 миллиметровъ.

Упругость диссоціаціи углекислой извести равняется слѣдовательно 85 млм. при температурѣ 860° и 520 млм. при температурѣ 1040°; она возростаетъ съ температурой. Для данной температуры упругость диссоціаціи постоянна, потому что, если выдѣленная при одной изъ этихъ температуръ углекислота, будетъ удалена, то сейчасъ же разложится новое

количество шпата и упругость въ приборѣ возростетъ до первоначальной величины.

И такъ упругость диссоціаціи не зависитъ ни отъ количества разложеннаго шпата, ни отъ количества оставшейся въ приборѣ извести; Дебрэ подтвердилъ это, впрочемъ, непосредственнымъ опытомъ. Если мы введемъ въ приборъ нѣкоторое количество ѣдкой извести, а углекислоты менѣе, чѣмъ нужно для ея насыщенія, то увидимъ, что при температурахъ 860 и 1040° упругость газа становится равной 85 и 520 мм.

Весьма замѣчательны изслѣдованія Изамбера надъ диссоціаціей нѣкоторыхъ хлоро-амміачныхъ соединеній; законъ диссоціаціи является въ этихъ изслѣдованіяхъ выраженнымъ тѣмъ яснѣе, что эти хлороамміачныя соединенія разлагаются при довольно низкой температурѣ, такъ что представляется возможность измѣрять упругости диссоціаціи непрерывно въ весьма широкихъ предѣлахъ термометрической скалы. Кривыя упругости диссоціаціи весьма правильны и представляютъ аналогію съ кривыми упругости пара. Связь упругости диссоціаціи съ температурой настолько ясна, что г. Лами пришла въ голову мысль измѣрять температуры съ помощью упругости диссоціаціи, употребляя для высокихъ температуръ мраморъ, а для низкихъ—хлоро-амміачныя соединенія.

Совокупность всѣхъ наблюденій заставляетъ думать, что явленіе диссоціаціи распространяется на

всѣ прямыя соединенія, т. е. на такія, которыя образуются черезъ непосредственное соединеніе элементовъ. Здѣсь, впрочемъ, не мѣсто разсуждать о томъ, прилагается-ли законъ диссоціаціи ко всѣмъ соединеніямъ, полученнымъ какъ прямымъ, такъ и косвеннымъ путемъ; мы должны постараться только приложить основанія термодинамики къ тому случаю, когда упругость диссоціаціи есть функція одной температуры.

Сентъ-Клэръ Девиль указалъ первый на аналогію, существующую между диссоціаціей и испареніемъ и намѣтилъ, какимъ путемъ должно идти изученіе диссоціаціи съ точки зрѣнія термодинамики.

Разсужденія, относящіяся къ испаренію (стр. 109) могутъ быть повторены слово въ слово и по поводу диссоціаціи, замѣнивъ только жидкость сложнымъ тѣломъ, пары—диссоціированными элементами, упругость паровъ—упругостью диссоціаціи и т. д.

Формулы Клаузіуса (55), (60), (61) и (63), относящіяся къ измѣненіямъ состоянія тѣла, могутъ быть, слѣдовательно, приложены непосредственно къ диссоціаціи; достаточно написать ихъ снова и опредѣлить входящія въ нихъ величины для разсматриваемаго случая диссоціаціи.

Первая изъ этихъ формулъ есть

$$L = AT\,(v' - v)\frac{dp}{dt} \ldots\ldots\ldots (80),$$

гдѣ p означаетъ упругость диссоціаціи при температурѣ T;

v удѣльный объемъ сложнаго тѣла при температурѣ T и подъ давленіемъ p;

v' удѣльный объемъ диссоціированныхъ элементовъ при температурѣ T и подъ давленіемъ p; v' есть объемъ, занимаемый однимъ килограммомъ диссоціированныхъ при этихъ условіяхъ элементовъ, онъ выводится легко, если даны удѣльные объемы различныхъ элементовъ и пропорціональное ихъ отношеніе;

L *означаетъ теплоту разложенія при температурѣ* T *подъ постояннымъ давленіемъ* p.

Весьма легко составить себѣ понятіе о томъ, что должно разумѣть подъ теплотой разложенія L. Представимъ себѣ, что килограммъ сложнаго тѣла, занимаетъ на днѣ закрытаго поршнемъ цилиндра объемъ v; поршень находится въ непосредственномъ соприкосновеніи съ тѣломъ и выдерживаетъ постоянное давленіе p при температурѣ t. Если мы будемъ сообщать тѣлу теплоту при постоянной температурѣ t, то оно станетъ диссоціироваться, выдѣляющіеся газы начнутъ поднимать поршень и килограммъ сложнаго тѣла мало по малу разложится вполнѣ при температурѣ t и подъ давленіемъ p. L представляетъ поглощенное при этихъ условіяхъ сложнымъ тѣломъ колпчество теплоты; объемъ v въ теченіи всего этого времени возростаетъ и достигаетъ наконецъ значенія v'.

Обратно, если мы будемъ отнимать теплоту отъ тѣла вполнѣ разложеннаго, поддерживая постоянную температуру t и давленіе p, то диссоціированные элементы снова станутъ соединяться и наконецъ, когда сложное тѣло придетъ въ первоначальное состояніе, нѣкоторое количество теплоты L окажется уступленнымъ окружающимъ тѣламъ; и такъ L представляетъ также теплоту соединенія элементовъ при температурѣ t и подъ давленіемъ p.

Мы предполагали до сихъ поръ, что разложеніе, какъ это обыкновенно и бываетъ, сопровождается увеличеніемъ объема, но легко замѣтить, что опредѣленіе, данное L, осталось бы неприкосновеннымъ и тогда, если бы разложеніе сопровождалось уменьшеніемъ объема. Къ тому же теплота разложенія опредѣляется точно также, какъ теплота испаренія и теплота плавленія, а извѣстно, что въ этомъ послѣднемъ случаѣ можетъ имѣть мѣсто какъ приращеніе, такъ и сокращеніе объема.

Теплота, выдѣляемая при химическихъ реакціяхъ, представляетъ одно изъ самыхъ драгоцѣнныхъ данныхъ, и въ этомъ отношеніи изслѣдованія Фавра и Зильберманна, продолжаемыя Фавромъ, а также работы многихъ другихъ ученыхъ, внесли въ послѣднее время въ науку факты, значеніе которыхъ цѣнится химиками весьма высоко. Но въ тоже время термодинамика показываетъ, что теплота,

выдѣляемая при соединеніи двухъ тѣлъ, зависитъ отъ того, какимъ образомъ произошло это соединеніе; точно также теплота, поглощаемая разложеніемъ сложнаго тѣла, зависитъ отъ способа разложенія и отъ внѣшней работы, при этомъ произведенной. Поэтому необходимо, занимаясь термохимическими изслѣдованіями, принимать во вниманіе условія, при которыхъ происходитъ соединеніе или разложеніе.

Теплота разложенія L есть величина совершенно опредѣленная; для каждаго сложнаго тѣла L есть функція температуры.

Вторая изъ упомянутыхъ формулъ есть

$$\gamma_1 = C_1 + \frac{dL}{dt} - \frac{L}{T} \ldots\ldots\ldots \quad (81).$$

C_1 означаетъ теплоемкость сложнаго тѣла въ томъ предположеніи, что во время нагрѣванія тѣло подвергается перемѣнному давленію, постоянно равному, соотвѣтствующей данной температурѣ, упругости диссоціаціи.

γ_1 означаетъ теплоемкость смѣси диссоціированныхъ элементовъ, въ томъ случаѣ когда во время нагрѣванія смѣсь подвергается вышеупомянутому перемѣнному давленію. Величина γ, можетъ быть выведена изъ теплоемкостей элементовъ и содержанія ихъ въ одномъ килограммѣ смѣси. Обозначивъ черезъ m и n вѣса двухъ диссоціированныхъ элементовъ, входящихъ въ одинъ килограммъ сложнаго тѣла, а черезъ γ_2 и γ_3

опредѣляемыя при тѣхъ же условіяхъ теплоемкости этихъ элементовъ, мы будемъ имѣть

$$\gamma_1 = m\gamma_2 + n\gamma_3.$$

Значенія C_1, γ_2, γ_3, могутъ быть выведены, какъ показалъ Клаузіусъ, посредствомъ наблюденія соотвѣтственныхъ величинъ при постоянномъ давленіи p. Обозначивъ черезъ C_1 γ', γ'' теплоемкости сложнаго тѣла и составляющихъ его элементовъ при температурѣ t, когда нагрѣваніе производится подъ постояннымъ давленіемъ p, на основаніи уравненій (61) и (63), находимъ

$$C = C' - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (82)$$

$$\gamma_2 = \gamma' - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (83)$$

$$\gamma_3 = \gamma'' - AT\frac{dv}{dt}\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (84);$$

$\frac{dv}{dt}$ есть коэффиціентъ, относящійся къ каждому изъ этихъ трехъ тѣлъ подъ постояннымъ давленіемъ p.

Формулы (80) и (81) вполнѣ общія; посмотримъ же, какіе выводы можно изъ нихъ сдѣлать и остановимся сначала на первой.

Если L величина положительная, т. е. если разложеніе сложнаго тѣла на составляющіе его элементы соотвѣтствуетъ поглощенію теплоты или соединеніе ихъ выдѣленію ея, и если кромѣ того разность $v' - v$ положительная, т. е. если разложеніе сопровождается увеличеніемъ объема, то коэффиціентъ $\frac{dp}{dt}$ положительный и *упругость диссоціаціи возрастаетъ вмѣ-*

сть съ температурой,—результатъ вполнѣ подтверждаемый опытомъ.

И такъ теорема Карно показываетъ, что если упругость диссоціаціи есть функція одной только температуры, то она возростаетъ вмѣстѣ съ этой послѣдней, если разложеніе сопровождается увеличеніемъ объема, а сложное тѣло образуется изъ элементовъ съ выдѣленіемъ теплоты,—таковъ обыкновенный случай прямыхъ соединеній.

Кромѣ того, разсматриваемая формула указываетъ на возможность при помощи изученія диссоціаціи изслѣдовать теплоту разложенія или, что тоже самое, теплоту соединенія при опредѣленной температурѣ t. Въ этомъ случаѣ является необходимость въ данныхъ относительно трехъ величинъ $\frac{dp}{dt}$, v' и v.

Первая изъ нихъ $\frac{dp}{dt}$ опредѣляется легко, стоитъ только построить таблицу упругостей диссоціаціи при различныхъ температурахъ, аналогичную таблицѣ упругостей паровъ.

Посредствомъ опыта можно точно также опредѣлить объемы v' и v, занимаемые однимъ килограммомъ элементовъ или сложнаго тѣла при температурѣ t и подъ давленіемъ p. И такъ опредѣленіе теплоты, выдѣляемой непосредственнымъ соединеніемъ двухъ тѣлъ, приводится, благодаря теоремѣ Карно, къ построенію таблицы упругостей диссоціаціи и къ измѣренію плотностей сложнаго тѣла и составляющихъ его элементовъ.

Въ частномъ случаѣ, когда элементы выдѣляются

въ видѣ газа, v на столько малъ сравнительно съ v', что имъ можно пренебречь; если мы можемъ безъ большой ошибки принять диссоціированные газы за совершенные, по крайней мѣрѣ, какъ первое приближеніе, то выраженіе v' весьма упростится. Обозначимъ дѣйствительно черезъ v_1 и v_2 объемы, занимаемые однимъ килограммомъ каждаго газа при температурѣ t подъ давленіемъ p; черезъ m и n вѣса обоихъ газовъ, входящіе въ одинъ килограммъ смѣси тогда

$$v' = mv_1 + nv_2.$$

Если черезъ d и d' мы обозначимъ плотности газовъ относительно воздуха, то объемы v_1 и v_2, выраженные въ кубическихъ метрахъ, будутъ

$$v_1 = \frac{1}{1{,}2932 \times d} \frac{10333}{p}(1 + \alpha t),$$

$$v_2 = \frac{1}{1{,}2932 \times d'} \frac{10333}{p}(1 + \alpha t),$$

гдѣ p означаетъ упругость диссоціаціи въ килограммахъ. Введя въ формулы абсолютную температуру, получимъ

$$1 + \alpha t = \alpha \mathrm{T},$$

$$v' = \frac{10333}{1{,}2932}\left(\frac{m}{d} + \frac{n}{d'}\right)\frac{\alpha \mathrm{T}}{p},$$

а слѣдовательно

$$\mathrm{L} = \mathrm{A}\frac{10333\alpha}{1{,}2932}\left(\frac{m}{d} + \frac{n}{d'}\right)\frac{\mathrm{T}^2}{p}\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (85).$$

Въ этомъ случаѣ таблица упругостей диссоціаціи

позволитъ опредѣлить L; совершенно тоже самое будетъ имѣть мѣсто и въ томъ случаѣ, когда одинъ изъ диссоціированныхъ элементовъ будетъ газообразный, а другой твердый, какъ мы это видимъ для углекислой извести; объемомъ извести можно пренебречь тогда сравнительно съ объемомъ углекислоты. Измѣненіе L вмѣстѣ съ температурой будетъ зависѣть при этомъ исключительно отъ множителя

$$\frac{T^2}{p}\frac{dp}{dt},$$

даваемаго таблицей упругостей диссоціаціи.

Изъ второй формулы (81) мы могли бы извлечь значеніе $\frac{dL}{dT}$, если бы были извѣстны величины L, C_1, γ_1, но до сихъ поръ на этотъ счетъ не имѣется еще никакихъ опытныхъ данныхъ.

Троостъ и Готефейль показали въ недавнее время, что параціанъ, подверженный дѣйствію жара въ герметически закрытомъ сосудѣ, превращается частью въ ціанъ и что это частное превращеніе останавливается, когда давленіе ціана достигаетъ опредѣленной, зависящей отъ температуры, величины, которую ученые эти назвали *упругостью превращенія*.

Этотъ родъ изомернаго превращенія совершенно аналогиченъ диссоціаціи и предъидущая формула прилагается также и къ нему.

Въ общемъ уравненіи

$$L = AT(v' - v)\frac{dp}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (86)$$

p представляетъ тогда *упругость превращенія* при температурѣ t,

v—удѣльный объемъ параціана при температурѣ t, подъ давленіемъ p,

v'—удѣльный объемъ ціана при тѣхъ же условіяхъ,

L—*теплота превращенія* параціана въ ціанъ при температурѣ t, когда превращеніе совершается подъ давленіемъ p, равнымъ упругости превращенія.

Разность объемовъ $v'-v$ положительная; если такимъ образомъ величина L положительная, коэффиціентъ $\frac{dp}{dt}$ долженъ быть тоже положительнымъ и *упругость превращенія возростаетъ вмѣстѣ съ температурой*; таковъ результатъ, указанный Троостомъ и Готефейлемъ.

ПРИМѢЧАНІЕ I.

ОБЪ ЭКОНОМИЧЕСКОМЪ КОЭФФИЦІЕНТѢ.

Когда машина работаетъ согласно циклу Карно въ предѣлахъ температуры T и T′, то между теплотой Q, почерпаемой изъ очага и теплотой Q′, уступаемой холодильнику, существуетъ связь, выражаемая ур. (32)

$$\frac{Q}{T}-\frac{Q'}{T'}=0;$$

а экономическій коэффиціентъ этой машины будетъ

$$\frac{Q-Q'}{Q}=1-\frac{T'}{T}.$$

Когда цикл, опредѣляющій работу машины, ограниченъ съ одной стороны двумя изотермическими линіями AA′, BB′ (стр. 60, фиг. 9), а съ другой такими двумя линіями AB, A′B′, что количество теплоты, уступленное окружающимъ тѣламъ въ одинъ изъ періодовъ, равняется количеству теплоты, доставляемому тѣлу окружающей средой въ теченіе другаго, то мы опять-таки будемъ имѣть равенство

$$\frac{Q}{T}-\frac{Q'}{T'}=0,$$

Называя точно также и для этой машины отношеніе $\frac{Q-Q'}{Q}$ экономическимъ коэффиціентомъ, мы можемъ сказать, что экономическій коэффиціентъ ея равняется maximum'у экономическаго коэффиціента, осуществляемаго цикломъ Карно.

Но это *частное* опредѣленіе экономическаго коэффиціента не согласуется съ его общимъ опредѣленіемъ (стр. 57). Если мы обозначимъ черезъ Q_1 теплоту, почерпаемую изъ очага, въ періодъ A'B', черезъ Q_2 теплоту, уступаемую холодильнику въ теченіе обратнаго измѣненія AB, то экономическій коэффиціентъ, согласно общему опредѣленію, будетъ

$$\frac{Q + Q_1 - Q' - Q_2}{Q + Q_1}.$$

Въ частномъ случаѣ, когда оба измѣненія A'B' и AB обусловливаются одинаковыми количествами теплоты

$$Q_1 = Q_2,$$

экономическій коэффиціентъ, согласно общему опредѣленію, выразится отношеніемъ

$$\frac{Q - Q'}{Q + Q_1};$$

и будетъ слѣдовательно менѣе

$$\frac{Q - Q'}{Q} = 1 - \frac{T'}{T},$$

т. е. maximum'а экономическаго коэффиціента, соотвѣтствующаго циклу Карно. Поэтому, если мы примемъ, во избѣжаніе недоразумѣнія, общее опредѣленіе экономическаго коэффиціента, то, необходимо будетъ обратить вниманіе на то, что въ этого рода машинахъ экономическій коэффиціентъ менѣе maximum'а, даваемаго теоремой Карно. Я обязанъ этимъ весьма справедливымъ замѣчаніемъ г. Бурже, который сообщилъ мнѣ его въ то время, какъ я оканчивалъ корректуру этой книги.

ПРИМѢЧАНІЕ II.

О ТЕПЛОТѢ, ВЫДѢЛЯЕМОЙ ПРИ РАСТВОРЕНІИ ГАЗОВЪ ВЪ ЖИДКОСТЯХЪ.

Изслѣдованія В. Томсона и Кирхгофа относительно внутренней энергіи тѣла дали возможность затронуть косвеннымъ путемъ вопросъ о теплотѣ, выдѣляемой при раствореніи газа въ жидкости. Въ этомъ случаѣ возможно, впрочемъ, и прямое рѣшеніе вопроса.

На основаніи закона Генря и Дальтона объемъ жидкости u, находящейся въ соприкосновеніи съ газомъ при абсолютной температурѣ T, растворяетъ объемъ этого газа αu, измѣряемый подъ давленіемъ p, гдѣ α означаетъ коэффиціентъ растворимости газа въ жидкости при температурѣ T. Если мы обозначимъ чрезъ v объемъ нерастворенаго газа, то вся масса его, какъ въ растворенномъ такъ и въ свободномъ состояніи, займетъ объемъ $v + \alpha u$ при температурѣ T и подъ давленіемъ p,; далѣе, если μ есть постоянная, относящаяся къ данному газу, то законы Маріотта и Гей-Люссака даютъ равенство

$$\frac{p(v + \alpha u)}{T} = \mu.$$

Если объемъ нерастворенаго газа v, вслѣдствіе уменьшенія давленія, получаетъ при данной температурѣ безконечно малое приращеніе dv, причемъ объемъ жидкости u остается постояннымъ, то количество теплоты, обусловливающее это безконечно малое и обратимое измѣненіе, можетъ быть представлено произведеніемъ ldv; на основаніи теоремы Карно, имѣемъ

$$l = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt},$$

гдѣ A означаетъ калорическій эквивалентъ работы, dp приращеніе давленія, соотвѣтствующее приращенію температуры $d\mathrm{T}$ при постоянномъ объемѣ $v + u$, занимаемомъ растворомъ и нерастворенным газомъ.

Значеніе $\frac{dp}{dt}$ мы выведемъ изъ перваго равенства, замѣтивъ, что $dv = -du$, такъ какъ объемъ $v + u$ долженъ оставаться постояннымъ,

$$\frac{dp}{d\mathrm{T}} = \frac{\mu}{v + \alpha u} - \frac{\mu\mathrm{T}}{(v + \alpha u)^2}\left[u\frac{d\alpha}{d\mathrm{T}} + (\alpha - 1)\frac{du}{d\mathrm{T}}\right].$$

Обозначивъ черезъ δ истинный коэффиціентъ расширенія жидкости при температурѣ T, будемъ имѣть $\delta = \frac{1}{u}\frac{du}{d\mathrm{T}}$, а положивъ для сокращенія

$$m = -\frac{d\alpha}{d\mathrm{T}} - (\alpha - 1)\delta,$$

легко получимъ

$$ldv = \mathrm{A}pdv + \mathrm{A}tmu\mu\mathrm{T}^2\frac{dv}{(v + \alpha u)^2}.$$

Первый членъ представляетъ теплоту, потребленную внѣшней работой во время безконечно малаго расширенія газа; второй членъ, слѣдовательно, представляетъ теплоту dQ, потребленную въ тоже время внутренней работой газа во время частнаго выдѣленія его изъ растворяющей жидкости при постоянной температурѣ.

Когда объемъ v нерастворенаго газа становится равнымъ v_1, а давленіе измѣняется изъ p въ p_1, то, при постоянной температурѣ,

$$\int_v^{v_1} ldv = A\int_v^{v_1} pdv + Am\mu T^2 \int_v^{v_1} \frac{dv}{(v+\alpha u)^2},$$

откуда, произведя интегрированіе, получимъ

$$\int_v^{v_1} ldv = A\mu T \log\left(\frac{p}{p_1}\right) + Am\mu T(p - p_1).$$

Таково количество теплоты, которое должно сообщить раствору и нерастворенному газу, для того чтобы давленіе p уменьшилось до p_1 при постоянной температурѣ; это количество теплоты равняется теплотѣ, выдѣляемой при обратномъ процессѣ, т. е. при увеличеніи давленія отъ p_1 до p, въ случаѣ постоянной температуры. Аналогія этого явленія съ испареніемъ и плавленіемъ не подлежитъ никакому сомнѣнію и, употребляя терминъ, подобный предъидущимъ, мы можемъ назвать количество теплоты, о которомъ мы только-что говорили, *скрытой теплотой растворенія газа въ жидкости*. Первый членъ, входящій въ ея выраженіе, представляетъ *внѣшнюю*

скрытую теплоту растворенія, а второй — *внутреннюю теплоту растворенія*.

Легко замѣтить съ помощью небольшаго измѣненія въ вычисленіяхъ, что величина найденная для внутренней теплоты, выдѣляемой при раствореніи газовъ, тождественна съ выраженіемъ, полученнымъ Кирхгофомъ въ томъ предположеніи, что растореніе газа совершается при постоянномъ давленіи, причемъ растворяющая жидкость, находящаяся въ состояніи разрѣженнаго пара, занимаетъ объемъ весьма значительный сравнительно съ объемомъ нерастворенаго газа. По поводу выраженія внутренней теплоты растворенія я долженъ сдѣлать нѣсколько замѣчаній.

Если мы отнесемъ теплоту растворенія къ единицѣ вѣса растворенаго газа, то внѣшняя теплота растворенія будетъ зависѣть отъ давленія, внутренняя же будетъ функціей одной только температуры.

Дѣйствительно, массы растворенаго подъ давленіями p_1 и p газа занимаютъ подъ этими давленіями одинъ и тотъ же объемъ αu, а слѣдовательно газъ растворившійся при измѣненіи давленія отъ p_1 до p; занимаетъ объемъ αu подъ давленіемъ $p-p_1$ и объемъ $\alpha u(p-p_1)$ подъ давленіемъ, равнымъ единицѣ вѣса. Положивъ вѣсъ растворенаго газа равнымъ единицѣ и обозначивъ черезъ ω вѣсъ единицы объема газа при температурѣ T, подъ давленіемъ равнымъ единицѣ, будемъ имѣть

$$\alpha u\,(p-p_1)=\frac{1}{\omega}.$$

Внутренняя теплота растворенія $A\tau u T\ (p—p_1)$, отнесенная къ единицѣ вѣса растворенаго газа, будетъ, на основаніи предъидущаго равенства,

$$Q = \frac{A\tau T}{\alpha\omega}.$$

Всѣ три величины, τ, α, ω суть функція одной только температуры. *И такъ при одной и той же температурѣ внутренняя теплота растворенія не зависитъ ни отъ давленія, подъ которымъ оно происходитъ, ни отъ объема растворяющей жидкости.*

Такъ какъ расширеніемъ жидкости можно пренебречь, то выраженіе τ сводится къ его первому члену $-\frac{d\alpha}{dT}$ и

$$Q = -\frac{AT}{\omega}\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}.$$

Если, слѣдовательно, внутренняя теплота растворенія газа будетъ величиной положительной, то коэффиціентъ растворимости этого газа убываетъ съ возвышеніемъ температуры, — таковъ обыкновенный случай. Измѣненіе, претерпѣваемое коэффиціентомъ растворимости газа, вмѣстѣ съ температурой оказывается, такимъ образомъ, связаннымъ съ внутренней теплотой, выдѣляемой въ томъ случаѣ, когда газъ растворяется при постоянной температурѣ.

Пусть вѣсъ единицы объема газа подъ давленіемъ, равнымъ единицѣ, будетъ ω; внутренняя теплота, выдѣляемая раствореніемъ этого количества газа, будетъ

$$Q\omega = -AT\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT}.$$

Выводимъ отсюда слѣдующее положеніе: когда равные объемы различныхъ газовъ, отнесенныхъ къ одному и тому же давленію, растворяются при одной и той же температурѣ, то внутреннія теплоты растворенія пропорціональны производнымъ по температурѣ неперовскихъ логарифмовъ коэффиціентовъ растворимости этихъ газовъ (Comptes rendus t. LXXIII, 616).

БИБЛІОГРАФІЯ.

1871.

Andrews. On the heat developed in the combination of acides and bases. Edinb. Trans. XXVI, 85.

Andrews. Sur l'état liquide et l'état gazeux de la matière. Mondes. XXV, 537.

Berthelot. Sur la chaleur de formation des azotates.—Sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote.—Chaleur de formation des composés qui dérivent de l'acide azotique.—Sur les changements de pression et de volume produits par les combinaisons chimiques. Ann. d. chim. 4 sèr., XXII.

Berthelot. Recherches thermochimiques sur la série du cyanogène. C. R. LXXIII, 448.

Berthelot. Sur l'union des alcools avec les bases. C. R. LXXIII, 663.

Berthelot. Recherches sur les sels ammoniacaux. CR. LXXIII, 745, 864, 951, 1003, 1050.

Berthelot. Recherches sur l'état des corps dans les dissolutions. C. R. LXXIII, 1472.

Boltzmann. Zur Priorität der Auffindung der Beziehung zwischen d. zweiten Hauptsatz d. mech. Wärmetheorie und d. Princîpe d. kleinsten Wirkung. Pogg. Ann. CXLIII, 211.

Bourget. Théorie mathématique des machines à air chaud. Liouv. J. 2 sér. XVI, 31.

Boussingault. Sur la congélation de l'eau. C. R. LXXIII, 77.

Clausius. Die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes d. mech. Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien. Pogg. Ann CXLII, 433.

Clausius. Bemerkung zu d. Prioritätsreclamation. Pogg. Ann. CXLIV, 265.

Coppet. Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. Ann. d. chim. 4 sér. XXII, 366.

Ditte. De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison. C. R. LXXIII, 111, 191, 270.

Ditte. Chaleur de composition du magnésium, de l'indium, du cadmium et du zinc. C. R. LXXII, 762, 853, LXXIII, 108.

Duperray. Note sur des relations simples entre la pression de la vapeur acqueuse et la température. C. R. LXXII, 723.

Dupré et Page. Chaleur spécifique des mélanges d'alcool et d'eau. Mondes. XXIV, 165.

Favre. Recherches sur l'origine de la chaleur développée lorsque le mouvement communiqué à un disque metallique s'éteint sur l'influence d'un électro-aimant. C. R. LXXIII, 648.

Favre. Recherches thermiques sur les mélanges. C. R. LXXIII, 717.

Favre. Recherches thermiques sur l'électrolyse des bases alcalines et des sulfates alcalins. C. R. LXXIII, 767, 971, 1036. 1085, 1186, 1258.

Favre. Recherches thermiques sur l'énergie voltaïque. C.R. LXXIII, 890, 936.

Favre et Valson Recherches thermiques sur la dissociation cristalline. C. R. LXXIII, 1144.

Hagenbach. Die Schmelzung bieierner Geschosse durch Aufschlagen auf eine Eisenplatte. Pogg. Ann. CXLIII, 14.

Hansemann. Die innere Beschaffenheit d. Gase. Pogg. Ann CXLIV, 82.

Kremers. Physikalisch-chemische Untersuchungen. 3 Hft. Wiesbaden. (1-й вып. появился въ 1869, а послѣдній, 5-й въ 1872).

Loschmidt. Experimental-Untersuchungen über die Diffusion v. Gasen ohne poröse Scheidewände. Wien.

Meyer. Ueber die innere Reibung der Gase. Pogg. Ann. CXLIII, 14.

Mohr. Ableitung des Wärmeverhältnisses der Gase bei constantem Druck und Volum aus der mech. Wärmetheorie. Pogg. Ann. CXLII, 477.

Moutier. Sur la dissociation au point de vue de la thermodynamique. C. R. LXXII, 759.

Moutier. Sur la chaleur dégagée par la dissolution des gaz dans les liquides. C. R. LXXIII, 616.

Narr. Ueber die Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen. Pogg. Ann. CXLII, 123.

Odling. Chaleur de la flamme d'oxhydrogène. Mondes.XXVI, 660.

Окатовъ. Термостатика. Спб.

Pfaundler. Elementare Ableitung d. Grundgleichung d. dynamischen Gastheorie. Pogg. Ann. CXLIV, 428.

Pfaundler und Platter. Die Wärmecapacität des Wassers. Wien.

Raoult. Comparaison des coëfficients calorifiques des courants hydroélectriques et thermo-électriques. Ann. d. chim. 4 sér. XXII, 453, C. R. LXXIII, 949.

Résal. Essai sur la théorie des vapeurs. C. R. LXXIII, 325.

Schmulewitsch. Ueber den Einfluss d. Wärme auf die Elasticität d. Kautchuks. Pogg. Ann. CXLIV, 280.

Schneebeli. Die Wärmeverhältnisse in tönenden Luftsäulen. Pogg. Ann. CXLIV, 335.

Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. Pogg. Ann. CXLII, 337, CXLIII, 354, 497.

Tommasi. Expériences faites pour démontrer la possibilité de convertir en travail la dilatation produite dans les liquides par la chaleur. Mondes. XXVI, 575.

Villari. Die Wärmeentwickelung beim Ausziehen des Cautchuks. Pogg. Ann. CXLIV, 274.

Volpicelli. Sur quelques expériences relatives à la transformation de la force vive en chaleur. C. R. LXXIII, 492.

1872.

Amagat. Sur la dilatation des gaz humides. C. R. LXXIV, 1299.

Amagat. Sur la compressibilité de l'hydrogène et de l'air à des températures élevées. C. R. LXXV. 479.

Berthelot. Recherches thermiques sur le souffre. Ann. d. chim. 4 sér. XXVI, 462.

Berthelot. Réponse à la note de M. Favre. Ann. d. chim. 4 sér. XXVI, 529.

Berthelot. Réponse à la seconde note de M. Favre. Ann. d. chim. 4 sér. XXVII, 533.

Berthelot. Sur l'état des corps en dissolution. C. R. LXXIV, 48, 119.

Berthelot. Sur la chaleur de formation des composés de l'azote. C. R. LXXIV, 1045.

Berthelot et Louguinine. Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition. C. R. LXXV, 100.

Bodynski. Ueber die Temperatur-Erhöhung bleierner Geschosse. Pogg. Ann. CXLV, 622.

Boltzmann. Ueber die Wirkungsgesetze der Molekularkräfte. Wien. Ber. LXVI, 213.

Boltzmann. Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. Wien. Ber. LXVI, 275.

Bourget. Du coëfficient économique dans la thermodynamique des gaz permanents. C. R. LXXIV, 1230.

Buff. Ueber die Ausdehnungswärme fester Körper. Pogg. Ann. CXLV, 626.

Carnot Sadi. Réflexions sur la puissance motrice du feu. (Перепечатка). Ann. d. l'éc. norm. 2 sér. I, 393.

Clausius. Zur Geschichte der mechanischen Wärmetheorie. Pogg. Ann. CXLV, 132.

Clausius. Ueber die v. Hrn Tait erhobenen Einwände gegen meine Behandlung d. mech. Wärmetheorie. Pogg. Ann. CXLV, 308.

Clausius. Ueber den Zusammenhang des zweiten Hauptsatzes der mech. Wärmetheorie mit dem Hamilton'schen Princip. Pogg. Ann. CXLV, 585.

Coppet. Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. Ann. de chim. 4 sér. XXVI, 98.

Crova. Considérations théoriques sur les échelles de température. J. phys. d'Alm. I, 125.

Dahllander. Versuche den Ausdehnungscoefficienten von Metalldräthen bei ungleichen Spannungsgraden zu bestimmen. Pogg. Ann. CXLV, 147.

Deville (Sainte-Claire). Sur la mesure des températures très élevées. C. R. LXXIV, 145.

Deville. (Sainte-Claire). Expériences sur la dissociation et les changements d'état. J. phys. d'Alm. I, 26.

Dewar. On the specific heat of hydrogenium. Phil. Mag. XLIV, 400.

Dewar. On the specific heat of carbon at high temperatures. Phil. Mag. XLIV, 461.

Ditte. Recherches sur la volitisation apparente du sélénium

et du tellure et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogènés. C. R. LXXIV, 980.

Dupré. On the specific heat and other physical characters of mixtures of methylic alcohol and water etc. Phil. Trans. CLXII, 331.

Favre. Observations sur les critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet. Ann. d. chim. 4 sér. XXVI, 385.

Favre. Réponse à une note de M. Berthelot. Ann. d. chim. 4 sér. XXVII, 265.

Favre. Sur l'origine de la chaleur développée lorsque le mouvement communiqué à un disque métallique s'éteint sans l'influence d'un électro-aimant. C. R. LXXV, 693.

Favre et Valson, Recherches sur la dissociation cristalline C. R. LXXIV, 1016, 1165, LXXV, 330, 385, 798, 925, 1000, 1066.

Gladbach. Untersuchungen über das gesetzmässige Verhalten der Gase und Dämpfe. Pogg. Ann. CXLV, 318.

Herwig. Ueber die Ausdehnungsverhältnisse überhitzter Dämpfe. Pogg. Ann. CXLVII, 161.

Jamin et Richard. Mémoire sur le réfroidissemeni des gaz. C. R. LXXV, 453.

Joule. Das mechanische Wärmeäquivalent. Gesammelte Abhandlungen. Uebers. v. Spengel. Braunschweig.

Lang. Zur dynamischen Theorie der Gase. Pogg. Ann. CXLV, 295; CXLVII, 157.

Lorenz. Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maass. Pogg. Ann. CXLVII, 429.

Mallard. De la définition de la température dans la théorie mécanique de la chaleur et de l'interprétation physique du second principe fondamental de cette théorie. C. R. LXXV, 1479.

Martins et Chancel. Des phénomènes physiques qui accom-

pagnent la rupture par la congélation de l'eau des projectiles creux. Ann. d. chim. 4 sér. XXVI, 548.

Maschke. Entwicklung von Wärme durch Reibung von Flüssigkeiten an festen Körpern. Pogg. Ann. CXLV, 431.

Massieu. Note sur la tension maxima des vapeurs. C. R. LXXV, 872.

Maxwell. The source of the solar heat. Phil. Mag. XLIII, 480.

Moon. Reply to some remarks of Mr. Strutt on gaseous pressure. Phil. Mag. XLIV, 101.

Moutier. Sur le travail interne qui accompagne la détente d'un gaz sans variation de chaleur. C. R. LXXIV, 1095.

Moutier. Sur les effets thermiques de l'aimantation. C. R. LXXV, 1619.

Moutier. Sur les phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution. J. phys. d'Alm. I, 30.

Moutier. Sur le coëfficient d'élasticité sans variation de chaleur. J. phys. d'Alm. I, 222.

Obermayer. Ueber das thermoelectrische Verhalten einiger Metalle beim Schmelzen. Wien. Ber. LXVI, 63.

Résal. Relation entre la pression et le volume de la vapeur d'eau saturée qui se détend en produisant du travail, sans addition ni soustraction de chaleur. C. R. LXXV, 1475.

Robert. Note relative à la force expansive développée par la congélation de l'eau. C. R. LXXIV, 684.

Rüdorff. Ueber das Gefrieren d. Salzlösungen. Pogg. Ann. CXLV, 599.

Saint-Loup. Sur l'expression de la force élastique d'une vapeur saturée en fonction de la température. Ann. de chim. 4 sér. XXVII, 211.

Szilg. Das Hamilton'sche Princip und der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Pogg. Ann. CXLV 295.

Stefan. Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen. Wien. Ber. LXV, 45.

Stefan. Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase. Wien. Ber. LXV, 323.

Strutt. On Mr. Moon views on gaseous pressure. Phil. Mag. XLIV, 64.

Strutt. On the law of gaseous pressure. Phil. Mag. XLIV, 219.

Subic. Ueber die Constanten der Gase. Pogg. Ann. CXLV, 302,

Subic. Ueber die Temperatur-Constante. Pogg. Ann. CXLVII, 452.

Tait. Antwort an Hrn. Clausius. Pogg. Ann. CXLV, 496.

Thomsen. Les phénomènes de l'affinité d'après les multiples d'une constante commune. Ann. d. chim. 4 sér. XXIII, 503.

Thomson W. Les dimensions des atomes. Mondes. XXVII, 616.

Tellier. Note sur la production économique de glace et du froid. C. R. LXXIV, 438, 595.

Violle. Sur les courants d'induction produits dans les masses polaires de l'appareil de Foucault. C. R. LXXIV, 323.

Weber. On the specific heat of carbon. Phil. Mag. XLIV, 251.

1873.

Amagat. Sur la dilatation et la compressibilité des gaz. Ann. d. chim. 4 sér. XXIX, 246.

Amagat. Détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques par la compressibilité d'une masse limitée de gaz. C. R. LXXVII, 1325.

Avenarius Ein Beitrag zur Theorie der Thermoströme. Pogg. Ann. CXLIX, 372.

Алымовъ. Законъ атомной теплоемкости и его слѣдствія

въ приложеніи къ предѣльному газообразному состоянію. Ж. Х. О. V, 63.

Barthélemy. Du passage des gaz à travers des membranes colloïdales d'origine végétale. C. R. LXXVII, 427.

Bergh. Ueber die Anwendung der Sonnenwärme als mechanische treibende Kraft. Pogg. Ann. CXLIX, 591.

Berthelot. Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. Ann. d. chim. 4 sér. XXIX, 94, 289, 433. XXX, 145, 433, 456.

Berthelot. Parallèle entre la formation des sels solides engendrés par les acides picrique, chlorhydrique etc. Ann. d. chim. 4 sér. XXIX, 328.

Berthelot. Sur la statique des dissolutions salines. C. R. LXXVI, 94.

Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les hydracides et l'eau. C. R. LXXVI, 679.

Berthelot. Sur la constitution des hydracides dissous et sur les réactions inverses qu'ils exercent. C. R. LXXVI, 741.

Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les alcalis et l'eau. C. R. LXXVI, 1041.

Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans la reaction entre l'eau, l'ammoniaque et les terres alcalines. C. R. LXXVI, 1106.

Berthelot. Sur la chaleur de combustion de l'acide formique C. R. LXXVI, 1433.

Berthelot. Recherches sur le chlore et ses composés. C. R. LXXVI, 1514.

Berthelot. Sur la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide; nouvelle expression thermique des réactions. C. R. LXXVII, 24.

Berthelot. Sur les déplacements réciproques entre les hydracides. C. R. LXXVII, 308.

Berthelot. Sur les cyanures. C. R. LXXVII, 388.

Berthelot. Sur la redissolution des précipités. C. R.LXXVII, 393.

Berthelot. Sur quelques valeurs et problèmes calorimétriques. C. R. LXXVII, 971.

Berthelot. Recherches sur les composés hydrogènés de l'azote. C. R. LXXVII, 1448.

Bickerton. New relations betwen the heat and the electricity. Phil. Mag. XLVI, 450.

Boussinesq. Recherches sur les principes de la mécanique, sur la constitution moléculaire des corps et sur une nouvelle théorie des gaz parfaits. Liouv. J. 2 sér. XVIII, 305.

Branly. Evaluation en unités mécaniques de la quantité d'électricité que produit un élément de pile. C.R.LXXVII, 1420.

Clausius. Uber einen neuen mechanischen Satz in Bezug auf stationäre Bewegung. Pogg. Ann. CL, 71.

Clausius. Bemerkung zu einer Aeusserung des Hrn. Avenarius in Bezug auf thermo-elektrische Ströme. Pogg. Ann. CL, 645.

Cornu. Relations entre les coëfficients thermiques et thermoélastiques des corps. J. ph. d'Alm. II, 41.

Debray. Note sur la dissociation de l'oxyde rouge de mercure. C. R. LXXVII, 123.

Dibbits. Ueber die Dissociation der Ammoniaksalze in wässriger Lösung. Pogg. Ann. CL, 260.

Domalip. Zur mechanischen Theorie der Elektrolyse. Wien. Ber. LXVII, 109.

Dufour. Ueber die Diffusion der Gase durch poröse Wände und die sie begleitenden Temperaturveränderungen. Pogg. Ann. CXLVIII, 490.

Exner. Bestimmung der Temperatur bei welcher das Wasser ein Maximum seiner Dichtigkeit hat. Wien Ber. LXVIII, 463.

Еленевъ. Наблюденіе надъ сжимаемостью углеводородовъ. Ж. Х. О. V, 109.

Favre. Réponse à M. Berthelot. Ann. d. chim. 4 sér. XXIX, 87.

Favre. Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides. C. R. LXXVII, 649.

Favre et Laurent. Recherches sur les effets thermiques qui accompagnent la compression des liquides. C. R. LXXVII, 981.

Favre et Valson. Recherches sur la dissociation cristalline. C. R. LXXVII, 577, 802, 907.

Feddersen. Ueber Thermodiffusion von Gasen. Pogg. Ann. CXLVIII, 302.

Флавицкій. О соотношеніи между теплоемкостями газовъ при постоянномъ объемѣ и давленіи. Ж. Х. О. V, 321.

Gernez. Expériences sur le rôle des gaz dans le phénomène de l'ébullition. J. ph. d'Alm. II, 81.

Hémont. Observations relatives à l'accroissement de volume de l'eau au dessous de 4 degrés. C. R. LXXVII, 1219.

Hinrichs. Sur la rotation moléculaire des gaz. C. R. LXXVI, 1357.

Hinrichs. Sur le calcul des moments d'inertie des molécules. C. R. LXXVI, 1592.

Hirn. Sur la variabilité apparente de la loi de Dulong et Petit. C. R. LXXVI, 191.

Joulin. Sur la décomposition des carbonates métalliques par la chaleur. C. R. LXXVI, 1588.

Kohlrausch. Notiz über die Wärmeausdehnung des Hartgummi. Pogg. Ann. CXLIX, 492.

Kohlrausch, Ueber die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärme und die Abkühlungsgeschwindigkeit einiger Gaze. Pogg. Ann. CXLIX, 579.

Ledieu. Démonstration directe des principes fondamentaux

de la thermodynamique. Lois de frottement et du choc d'après cette science. C. R. LXXVII, 94, 163, 260, 325, 414, 455, 517.

Лугининъ. О теплотѣ, выдѣляющейся при образованіи каліевыхъ и натріевыхъ солей трихлороуксусной кислоты. Ж. Х. О. V, 195.

Maschke. On the development of heat by the friction of liquids against solids. Phil. Mag. XLV, 406.

Melsens. Sur la condensation des gaz et des liquides par le charbon de bois. Phénomènes thermiques produits au contact des liquides et du charbon. C.R. LXXVII, 781.

Meyer O. Ueber die innere Reibung der Gase. Pogg. Ann. CXLVIII, 1, 203, 526.

Moon. On the law of gaseous pressure. Phil. Mag. XLV, 438.

Moutier. Sur la chaleur spécifique des vapeurs saturées. J. ph. d'Alm. II, 178.

Moutier. Sur la chaleur de dissolution des sels. Ann. d. chim. 4 sér. XXVIII, 529.

Moutier. Sur la chaleur de transformation. C. R. LXXVI, 365.

Moutier. Sur les vapeurs émises à la même température par un même corps sous deux états différents. C. R. LXXVI, 1077.

Moutier. Sur la décharge des conducteurs électrisés. C. R. LXXVII, 238.

Moutier. Travail interne des gaz à température constante. Mondes. XXX, 637.

Менделѣевъ. О сжимаемости газовъ. Артил. Журн. Августъ.

Nichols. Determination of the specifie heat of gases. Phil. Mag. XLVI, 289, 361.

Piarron de Mondésir. Sur le maximum de densité de

l'eau. Explication mécanique de ce phénomène. C. R. LXXVII, 1154.

Potier. Relation nécessaires entre les variations de certains coëfficients. J. ph. d'Alm. II, 328.

Recknagel. Ueber die Temperatur und das Temperaturmaass. Pogg. Ann. Egb. VI, 275.

Roux et Sarrau. Sur la chaleur de combustion des matières explosives. C. R. LXXVII, 138, 478.

Röntgen. Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen. Pogg. Ann. CXLVIII, 580.

Sanson. Détermination du coëfficient mécanique des aliments. C. R. LXXVI, 1490.

Sarrau. Sur la thermodynamique des systèmes matériels. J. ph. d'Alm. II, 318.

Stefan. Versuche über die Verdampfung. Wien. Ber. SXVIII, 385.

Strutt. On the law of gaseous pressure. Phil. Mag. XLV, 438.

Szily. Das dynamische Princip von Hamilton in der Thermodynamik. Pogg. Ann. CLXIX, 74.

Tait. First approximation to a thermo-electric diagram. Trans. Edinb. XXVII, 125.

Thomsen. Thermo-chemische Untersuchungen. Pogg. Ann. CXLVIII, 177, 368, CL, 31.

Troost et Hautefeuille. Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore. C. R. LXXVI, 76, 219.

Winckelmann. Ueber den Wärmeverbrauch beim Auflösen von Salzen und die specifische Wärme von Salzlösungen. Pogg. Ann. CXLIX, 1.

Winckelmann. Ueber die Wärmeverhältnisse beim Auflösen vermischter Salze in Wasser. Pogg. Ann. CXLIX, 492.

Winckelmann. Ueber die Mischungswärme und specifische Wärme v. Flüssigkeitsgemischen. Pogg. Ann. CL, 592.

1874.

Abel. Études sur les propriétés des les corps explosibles. C. R. LXXVIII, 1227, 1301, 1362, 1432.

Abel et Noble. Recherches sur les propriétés des corps explosibles. Ann. d. chim. 5, sér. III, 268.

Avenarius. Ueber innere latente Wärme. Pogg. Ann. CLI, 303.

Bauer. Die Definition des Temperaturgrades und der absolute Nullpunkt. Pogg. Ann. CLII, 133.

Berthelot. Principes de thermochimie. J. ph. d'Alm. III, 143, 169.

Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans les combinaisons de l'azote avec l'oxygène. C. R. LXXVIII, 99.

Berthelot. Formation thermique des oxydes de l'azote dans l'état gazeux depuis leurs éléments. C. R. LXXVIII, 162.

Berthelot. Diverses réactions des composés oxygénés de l'azote. C. R. LXXVIII, 205.

Berthelot. Sur les hydrates cristallisés de l'acide sulfurique. C. R. LXXVIII, 716.

Berthelot. Etude thermique des phénomènes de dissolution. C. R. LXXVIII, 769.

Berthelot. Nouvelles recherches sur la série de cyanogène. Chaleur de formation des composés cyaniques. C. R. XXVIII, 1092.

Berthelot. Sur les mélanges réfrigérants. C. R. LXXVIII, 1173.

Berthelot. Études et expériences sur les sulfures. C. R. LXXVIII, 1173, 1247.

Berthelot. Sur la chaleur dégagée par les réactions chimiques dans les divers états des corps. C. R. LXXVIII, 1670.

Berthelot. Recherches sur la dissolution. C. R. LXXVIII, 1722.

Berthelot. Sur les hautes températures. C. R. LXXVIII, 1821.

Berthelot. Recherches sur la dissolution, cristallisation, précipitation, diluition. C. R. LXXIX, 8.

Bontemps. Du mouvement de l'air dans les tuyaux. J. ph. d'Alm. III, 233.

Bosscha. Ueber die specifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. Pogg. Ann. Jbb., 550.

Budde. Thermo-elektrische Studien. Pogg. Ann. CLII, 343.

Castan. Sur les conclusions à tirer de l'application des théories thermo-chimiques au corps explosifs. C. R. LXXVIII, 1200.

Cazin. Mémoire sur les effets thermiques du magnétisme. C. R. LXXIX, 290.

Clausius. Sur une équation mécanique qui correspond à l'équation $\int \frac{dQ}{T}=0$. C. R. LXXVIII, 461.

Clausius. Sur un cas spécial de viriel. C. R. LXXVIII, 1731.

Coppet. Sur un développement de chaleur produit par le contact du sulfate de soude avec l'eau etc. C. R. LXXIX, 167.

Croullebois. Sur une méthode de détermination de la densité des vapeurs. C. R. LXXVIII, 496.

Debray. Sur la dissociation des sels hydratés. C. R. LXXIX, 890.

Dellingshausen. Beiträge zur mechanischen Wärmetheorie. Heidelberg.

Deprez et Lebert. Sur de nouveaux appareils dits accéléromètres, destinés à étudier les phénomènes de combustion des poudres. C. R. LXXVIII, 1855.

Deville (Sainte-Claire). Détermination des densités de vapeurs. C. R. LXXVIII, 534.

Dewar. On the physical constants of hydrogenium. Phil. Mag. XLVII, 334.

Dufour. Sur la diffusion entre l'air humide et l'air sec à travers une parroi de terre poreuse. C. R. LXXVIII, 1073.

Dufour. Sur la variation de température qui accompagne la diffusion des gaz. Arch. d. sc. phys. XLIX, 103.

Dumas. Note relative à un procédé de Dulong pour prendre la densité des vapeurs. C. R. LXXVIII, 534.

Exner. Ueber die Abhängigkeit der Elasticität des Kautschuks v. d. Temperatur. Wien. Ber. LXIX, 102.

Favre. Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides. Ann. d. chim. 5 sér. I, 209.

Favre. Sur le calorimètre à mercure. Ann. d. chim. 5 sér. I, 438.

Favre. Recherches sur l'hydrogène. C. R. LXXVIII, 1257.

Favre et Laurent. Recherches sur les phénomènes thermiques qui accompagnent la compression des liquides. Ann. d. chim. 5 sér. I, 453.

Favre et Valson. Recherches sur la dissociation cristalline. C. R. LXXIX, 968, 1036.

Faye. Lettre relative à un calcul de Pouillet sur le réfroidissement de la masse solaire. C. R. LXXVIII, 1073.

Faye. Théories solaires. C. R. LXXVIII, 1663.

Fritsch. Lässt sich die Anwendung der lebendigen Kraft

in der mechanischen Wärmetheorie rechtfertigen. Pogg. Ann. CLII, 306.

Gernez. Expériences de surfusion et de sursaturation. J. ph. d'Alm. III, 17.

Gernez. Sur l'évaporation des liquides à des températures supérieures au point d'ébullition. J. ph. d'Alm. III, 241.

Harder. Das Molekular-Gesetz. Hamburg.

Jolly. Ueber die Ausdehnungscoefficienten einiger Gase. Pogg. Ann. Jbb., 82.

Koppe. Der absolute Nullpunkt der Wärme. Pogg. Ann. CLI, 642.

Krebs. Einleitung in die mechanische Wärmetheorie. Leipzig.

Kurz. Zweite Notiz über eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft. Pogg. Ann. CLI, 173.

Kurz. Ueber die thermische und mechanische Ausdehnung fester Körper. Pogg. Ann. Egb. VI, 314.

Ledieu. Interprétation mécanique des lois de Dulong et Petit et de Woestyn sur les chaleurs spécifiques atomiques. C. R. LXXVIII, 30.

Ledieu. Démonstration directe de l'équation $\int \frac{dQ}{T} = 0$ pour tout cycle fermé et reversible. C. R. LXXVIII, 221, 309.

Ledieu. Observations à propos de la dernière communication de M. Clausius. C. R. LXXVIII, 537.

Ledieu. Observations à propos d'une communication de M. Faye. C. R. LXXVIII, 1255.

Ledieu. Idées générales sur l'interprétation mécaniques des propriétés physiques et chimiques des corps. C. R. LXXVIII, 1345, 1393.

Ledieu. Théorie du choc des corps en tenant compte des vibrations atomiques. C. R. LXXVIII, 1733.

Lucas. Note relative au viriel de M. Clausius. C. R. LXXIX, 103.

Mayer J. R. Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften. Stuttgart. 2-te Auflage.

Mendeléeff et Kirpitschoff. Notice préliminaire sur l'élasticité de l'air raréfié. Ann. d. chim. 5 sér. II, 427.

Moutier. Sur les compressions sans variation de chaleur produites par des surcharges instantanées. Mondes. XXXIII, 270.

Moutier. Sur la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux. C. R. LXXIX, 1242.

Müller J. Ueber ein aus der Hamilton'schen Theorie der Bewegung hevorgehendes mechanisches Princip. Pogg. Ann. CLII, 105.

Mütler. Ueber die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe. Pogg. Ann. Jbb., 227.

Менделѣевъ. Объ опытахъ Зильештрема надъ упругостью газовъ. Ж. Х. О. VI, 2 ч., 126.

Puschl. Bemerkung zur specifischen Wärme des Kohlenstoffes. Wien. Ber. LXIX, 142.

Puschl. Ueber Körperwärme und Aetherdichte. Wien. Ber. LXIX, 324.

Puluj. Ueber die Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur. Wien. Ber. LXIX, 287, LXX, 243.

Pissis. Remarques relatives aux rapports entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques pour les corps simples et composés. C. R. LXXVIII, 39.

Pfaundler. Der «Kampf um's Dasein» unter den Molekülen. Pogg. Ann. Jbb., 182.

Rühlmann. Handbuch d. mechanischen Wärmetheorie. I. Braunschweig.

Siljeström. Vorläufige Versuche zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen den Dichtigkeits- und Elasticitäts-

Veränderungen der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. Pogg. Ann, CLI, 451, 573.

Tait. Die Thermo-Elektricität. Pogg. Ann. CLII, 427.

Thomsen. Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure etc. Jbb., 135.

Thomsen. Thermo-chemische Untersuchungen. Pogg. Ann. CLI, 194.

Tresca. Sur la repartition de la chaleur développée par le choc. C. R. LXXVIII, 1607.

Troost et Hautefeuille. Note sur le palladium hydrogéné. C. R. LXXVIII. 686.

Troost et Hautefeuille. Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge. C. R. LXXVIII, 748.

Troost et Hautefeuille. Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins. C. R. LXXVIII, 807.

Troost et Hautefeuille. Densité de l'hydrogène combiné aux métaux. C. R. LXXVIII, 968.

Weinberg. Anwendung des mechanischen Wärme-Aequivalents auf Molekularkräfte, Moleculargrösse und Molekulardistanz. Pogg. Ann. Ergb. VI, 586.

West. Sur la mesure de la chaleur. C. R. LXXVIII, 426.

West. Sur l'emploi mécanique de la chaleur. C. R. LXXVIII, 1358.

Wiedemann. Ueber die Dissociation der wasserhaltigen Salze. Pogg. Ann. Jbb., 474, CLIII, 610.

1875.

Antoine. Mémoire sur quelques propriétés mécaniques de la vapeur d'eau. C. R. LXXX, 435.

Berthelot. Sur les principes généraux de la thermochimie. Ann. d. chim. 5 sér. IV, 5.

Berthelot. Sur quelques problèmes de mécanique moléculaire. C. R. LXXX, 512.

Berthelot. Recherches sur les acides gras et leurs sels alcalins. C. R. LXXX, 592.

Berthelot. Sur l'acide acétique anhydre. C. R. LXXX, 599.

Berthelot. Stabilité des sels des acides gras en présence de l'eau. C. R. LXXX, 700.

Berthold. Rumford und die mechanische Wärmetheorie. Heidelberg.

Gernez. Recherches sur l'ébullition. Ann. d. chim. 5 sér. IV, 335.

Hinrichs. Calcul des moments d'inertie maximum de molécules des dérivés chlorés de toluène. C. R. LXXX, 565.

Hinrichs. Sur la détermination des points d'ébullition de dérivés chlorés du toluène. C. R. LXXX, 766.

Louguinine. Étude des quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels de potasse. C. R. LXXX, 568.

Louguinine. Sur les quantités de chaleur dégagées dans la décomposition des chlorures de quelques acides de la série grasse. C. R. LXXX, 667.

Moutier. Sur l'expression du travail relatif à une transformation élémentaire. C. R. LXXX, 40.

Moutier. Sur la densité des vapeurs et la cohésion. M. XXXVI, 341.

Müller J. Ueber das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen. Pogg. Ann. CLIV, 113.