

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

---

Географический факультет

В.С. Архипкин, С.А. Добролюбов

# ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ МОРСКОЙ ВОДЫ

Учебное пособие



Москва  
1998

УДК 551.46  
ББК 26.221  
А87

**Архипкин В.С., Добролюбов С.А.**

**А87 Основы термодинамики морской воды: Учебное пособие. – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 154 с.: ил.**

ISBN 5-89209-260-7

В настоящем учебном пособии рассматриваются структура воды и ее свойства, основные законы классической термодинамики и их применение к морской воде как двухкомпонентной системе, состоящей из чистой воды и морской соли. Приведены современные формулы вычисления термодинамических свойств морской воды.

Пособие предназначено для студентов-океанологов географических факультетов университетов и гидрометеорологических институтов, а также для научных работников, имеющих отношение к исследованию вод океанов и морей.

УДК 551.46  
ББК 26.221

доктор географических наук Н.И.Алексеевский,  
кандидат географических наук В.П.Терещенков.

*Печатается по постановлению редакционно-издательского совета  
Московского университета*

ISBN 5-89209-260-7

© Архипкин В.С.1998  
© Добролюбов С.А., 1998

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ .....	5
ПРЕДИСЛОВИЕ .....	7
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА ВОДЫ И ЕЕ СВОЙСТВА .....	9
1.1. Строение молекулы воды .....	9
1.2. Структура воды: наблюдения и модели .....	12
1.3. Аномальные физические свойства воды .....	16
1.4. Свойства тяжелой воды .....	18
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ	
ТЕРМОДИНАМИКИ .....	22
2.1. Определение термодинамических систем .....	22
2.2. Исходные положения термодинамики. ....	26
2.3. Первое начало термодинамики .....	28
2.4. Второе начало термодинамики и энтропия .....	30
2.5. Методы термодинамических исследований. ....	35
2.6. Второе начало термодинамики для неравновесных процессов и условия равновесия термодинамических систем. ....	44
2.7. Основные положения неравновесной термодинамики .....	49
ГЛАВА 3. РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	
МОРСКОЙ ВОДЫ .....	58
3.1. Основные термодинамические соотношения для морской воды как двухкомпонентной системы ....	60
3.2. Параметры состояния морской воды. Температура. Давление. Соленость .....	66
3.3. Плотность и удельный объем .....	70
3.4. Поле силы тяжести. Геопотенциал и динамическая глубина .....	74
3.5. Уравнение состояния морской воды .....	80
3.6. Термодинамическая T,S-диаграмма .....	86
3.7. Термическое расширение и соленостное сжатие. Изопикническая производная .....	89
3.8. Температура наибольшей плотности .....	93
3.9. Теплоемкость морской воды .....	96
3.10. Сжимаемость морской воды .....	104

3.11. Адиабатический градиент температуры.	
Потенциальная температура .....	107
3.12. Скорость распространения звука .....	112
3.13. Энтропия, энтальпия, химический потенциал .....	115
3.14. Нелинейные свойства морской воды .....	118
3.15. Вертикальная устойчивость.	
Частота Вьясяля .....	122
3.16. Нейтральные поверхности в океане .....	130
3.17. Осмотическое давление .....	136
3.18. Скрытая теплота испарения.	
Давление насыщенного пара .....	139
3.19. Температура замерзания морской воды .....	142
3.20. Вязкость .....	144
3.21. Поверхностное натяжение .....	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	149

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

$p$  - давление ( $\text{Па} = \text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$  или бар и дбар)

$V$  - объем ( $\text{м}^3$ )

$T$  - температура ( $^{\circ}\text{C}$  или  $\text{K}$ )

$\eta$  - энтропия ( $\text{Дж} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$ )

$\eta^*$  - удельная энтропия ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$ )

$U$  - внутренняя энергия ( $\text{Дж}$ )

$\varepsilon$  - удельная внутренняя энергия ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ )

$\mu = \begin{cases} \text{химический потенциал} \\ \text{динамическая вязкость } (\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}) \end{cases}$

$\theta$  - потенциальная температура

$H$  - энтальпия ( $\text{Дж}$ )

$h$  - удельная энтальпия ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ )

$F$  - свободная энергия (энергия Гельмгольца) ( $\text{Дж}$ )

$f$  - удельная свободная энергия ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ )

$G$  - термодинамический потенциал Гиббса ( $\text{Дж}$ )

$g^*$  - удельный потенциал Гиббса ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ )

$W$  - работа ( $\text{Дж}$ )

$Q$  - количество теплоты ( $\text{Дж}$ )

$\Gamma$  - адиабатический градиент температуры ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{дмб}^{-1}$ )

$T_f$  - температура замерзания

$T_m$  - температура максимальной плотности

$\alpha$  - коэффициент термического расширения ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$\beta$  - коэффициент солёностного сжатия ( $\text{‰}^{-1}$  или  $\text{епс}^{-1}$ )

$\kappa$  - коэффициент изотермической сжимаемости ( $\text{дмб}^{-1}$ )

$\kappa_a$  - коэффициент адиабатической сжимаемости ( $\text{дмб}^{-1}$ )

$\gamma = \begin{cases} \text{термический коэффициент давления (упругости)} (^{\circ}\text{C}^{-1}) \\ \frac{c_p}{c_v} - \text{отношение теплоемкостей} \\ \text{поверхностное натяжение } (\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}) \end{cases}$

$g$  - ускорение силы тяжести ( $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$ )

$S$  - солёность ( $\text{‰}$  или  $\text{епс}$ )

$Cl$  - хлорность морской воды ( $\text{‰}$ )

$\rho$  - плотность ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ )

$\sigma$  - аномалия плотности (условная плотность) ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ )

$\sigma_\theta$  - аномалия потенциальной плотности ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ )  
 $v$  - удельный объем ( $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ )  
 $v_{\text{стр}}$  - удельный объем *in situ*  
 $\rho_{\text{стр}}$  - плотность *in situ*  
 $v'$  - условный удельный объем  
 $\delta$  - аномалия удельного объема ( $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ )  
 $z$  - глубина (м)  
 $C$  - теплоемкость ( $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ )  
 $c_v$  - удельная теплоемкость при постоянном объеме ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ )  
 $c_p$  - удельная теплоемкость при постоянном давлении ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ )  
 $K$  - объемный модуль упругости (бар)  
 $N$  - частота Вайсяля-Брента ( $\text{с}^{-1}$ )  
 $E$  - вертикальная устойчивость ( $\text{м}^{-1}$ )  
 $E_T$  - вертикальная температурная устойчивость ( $\text{м}^{-1}$ )  
 $E_S$  - вертикальная соленостная устойчивость ( $\text{м}^{-1}$ )  
 $\nu$  - кинематическая вязкость ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ )  
 $\varphi$  - географическая широта  
 $U$  - скорость звука ( $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ )  
 $f$  - параметр Кориолиса ( $\text{с}^{-1}$ )  
 $R$  - коэффициент электропроводимости (электропроводности) (безразм.)  
 $\Phi$  - геопотенциал ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} = \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ )  
 $D$  - динамическая глубина (высота) ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} = 0.1 \text{дин.} \cdot \text{м}$ )  
 $K$  - объемный модуль упругости (бар)  
 $L$  - скрытая теплота испарения ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ )  
 $L'$  - скрытая теплота сублимации ( $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ )  
 $P$  - осмотическое давление (бар)

*Светлой памяти профессора  
Олега Ивановича Мамаева  
посвящается эта книга*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом учебном пособии рассматриваются вопросы применения основных положений равновесной термодинамики к морской воде как к двухкомпонентной системе, состоящей из чистой воды и морской соли. Использование термодинамических принципов позволяет расширить наши знания о многих процессах, протекающих в морях и океанах, особенно в их глубинных слоях. Термодинамические методы применяются, например, в T,S-анализе водных масс, при изучении вертикальной устойчивости вод и их сжимаемости, при изучении взаимодействия океана и атмосферы и т.д. Однако не надо забывать, что большое количество процессов, происходящих в океане, неравновесны и их изучение методами равновесной термодинамики неправомерно. Поэтому мы рассматриваем только те процессы, которые можно отнести к равновесным. Большинство вопросов, затрагиваемых в этой книге, можно найти в работах [Прудмэн, 1957; Fofonoff, 1961, 1962; Хорн, 1972; Millero, 1976, 1982, 1983].

В настоящее время учебных пособий, посвященных только термодинамике морской воды, практически нет. В некоторых учебниках имелись лишь отдельные главы по этой тематике, что, естественно, ограничивало полноту изложения данного вопроса [Каменкович, 1973; Физика моря, 1978]; все они изданы достаточно давно. Необходимость издания такого пособия диктуется и утверждением новых фундаментальных океанографических стандартов — Шкалы практической солености, 1978 и Международного уравнения состояния морской воды, 1980, повсеместному использованию давления как вертикальной координаты в современной зондирующей аппаратуре.

На кафедре океанологии МГУ им. М.В.Ломоносова проблемой термодинамики океана долгие годы занимался профессор О.И.Мамаев. За это время им было опубликовано ряд монографий [Мамаев, 1963; Мамаев, 1987], большое количество статей, в которых исследовались

различные аспекты термодинамики морской воды. О.И.Мамаев привлекал к этой работе многих сотрудников кафедры, в результате чего были опубликованы работы [Мамаев, Архипкин, 1987; Мамаев, Архипкин, Добролюбов, 1987; Добролюбов, Мамаев, 1987; Архипкин, 1992; и др.]. Актуальность вопроса, отсутствие учебных пособий по данной теме и наличие большого числа наработок явились основными причинами создания этой книги.

Учебное пособие состоит из трех частей. В первой части дается описание структуры воды и ее свойств. На первый взгляд, данный раздел не вписывается в концепцию этой книги. Однако мы хотели еще раз подчеркнуть сложность строения воды и в свете этого показать выигрышность применения термодинамических методов для изучения свойств морской воды, не требующих знания ее молекулярной структуры. Вторая часть посвящена основным положениям и законам термодинамики и призвана ликвидировать разрыв между классической термодинамикой как разделом физики и прикладными аспектами, имеющими отношения к океанологии. Третья часть содержит описание термодинамических свойств морской воды как двухкомпонентной системы.

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры океанологии МГУ Л.Н.Александровой за техническую помощь при подготовке рукописи к печати.

Учебное пособие выполнено при финансовой поддержке проекта № 336 Федеральной целевой программы «Интеграция», гранта Президента РФ № 96-15-97108 и гранта РФФИ № 96-05-65061.



## ГЛАВА 1. СТРУКТУРА ВОДЫ И ЕЕ СВОЙСТВА

Физические свойства морской воды, кинетика протекающих в ней химических процессов определяются свойствами воды как растворителя и составом растворенных в ней веществ. Исследования последних десятилетий показали, что эти особенности могут быть объяснены молекулярным строением  $\text{H}_2\text{O}$ : специфическим электромагнитным полем, ориентацией соседних молекул и характером связей между ними. В этой главе будут вкратце рассмотрены молекулярное строение и свойства жидкой воды. Наиболее подробно этот вопрос освещается в работах [Хорн, 1972; Эйзенберг, Каупман, 1975].

Следует отметить, что свойства воды изучены далеко недостаточно, многие явления не имеют строгого описания. Эта ситуация определяется сложностью построения общей теории жидкости и аномальностью характеристик самой воды. Свойства воды описываются в настоящее время с помощью моделей ее строения. Единой модели, описывающей все свойства этого уникального вещества, пока не существует. Тем не менее, основные термодинамические свойства воды существующие весьма разные модели описывают вполне удовлетворительно. Но прежде чем рассматривать основные модели структуры воды, следует остановиться на строении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.1. Строение молекулы воды

Еще в 1780 г. Кавендиш и Лавуазье установили, что вода состоит из кислорода и водорода. Через 25 лет Гей-Люссак и Гумбольдт доказали, что при образовании воды взаимодействуют два объема водорода и один объем кислорода, а в 1842 г. Дюма получил весовое соотношение этих элементов в воде как 2:16. В 1929 г. был открыт стабильный изотоп кислорода  $^{18}\text{O}$ , а в 1932 г. - дейтерий  $^2\text{H}$ , обозначаемый буквой D. В настоящее время известны три изотопа водорода [ $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  и  $^3\text{H}$  (*третий*)] и шесть изотопов кислорода с атомной массой от 14 до 19. Стало очевидным, что естественная вода - смесь нескольких видов с различным молекулярным весом; при этом распространенность разных изотопов в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  такова, что сколько-нибудь заметные концентрации имеют только четыре возможные комбинации стабильных изотопов:  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  (99,73% от общей массы),  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  (0,04%),  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  (0,20%) и  $^1\text{HD}^{16}\text{O}$  (0,03%). Поскольку приготовление чистой воды с изотопным составом  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  - очень трудная процедура, фактически все экспериментальные исследования

проводились именно с природной смесью. Мы основное внимание уделим свойствам самого распространенного типа природной воды  $^1\text{H}_2\text{^{16}O}$  с молярной массой 18 грамм<sup>1</sup>, а молекулы другого изотопного состава (так называемая «тяжелая вода») будут вкратце рассмотрены в конце этой главы.

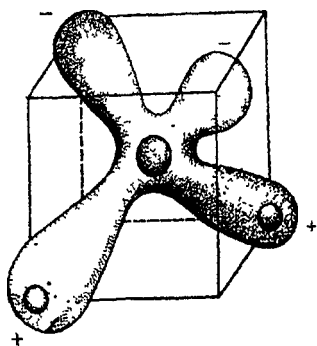


Рис. 1.1.1. Электронное облако молекулы воды

В соответствии с теорией молекулярных орбиталей, электронное облако молекулы воды имеет вид неправильного тетраэдра (рис. 1.1.1). При этом атом кислорода находится в центре, а два атома водорода - в углах. Из восьми электронов атома кислорода первая пара находится на ближайшей к ядру сферической  $s_1$ -орбитали и прочно с ним связана, вторая пара электронов находится на более удаленной от ядра сферической  $s_2$ -орбитали и менее прочно с ним связана, третья пара электронов располагается уже не

на сферической, а на круговой  $p$ -орбитали.

Оставшиеся два электрона непарные и могут взаимодействовать с электронами  $s_1$ -орбитали двух атомов водорода, образуя связи О - Н. Связь О - Н за счет объединения орбит электронов вокруг сблизившихся протонов называется ковалентной. Полагается, что при таком простом объединении электронов кислорода и водорода угол между двумя связями О-Н был бы  $90^\circ$ . Однако из-за сил отталкивания между ядрами водорода и добавочного влияния электронов  $s_2$ -орбитали (эффекта гибридизации) происходит увеличение этого угла до  $104,5^\circ$ .

Гибридизация электронов  $s_2$  и  $p$ -орбиталей кислорода приводит к тому, что около его ядра образуются две области заряда. В результате молекула воды приобретает тетраэдрическое строение с двумя положительно заряженными областями вблизи ядер водорода и двумя отрицательно заряженными областями вблизи ядра кислорода.

Характерное для молекулы воды расположение ядер водорода и кислорода и гибридизированных электронов приводит к тому, что

<sup>1</sup> Модем любого вещества называется число единиц массы (например, граммов, килограммов), равное молекулярной массе вещества. Так, один грамм-моль воды равен 18 грамм. Один моль вещества содержит одно и то же количество молекул  $6,023 \cdot 10^{23}$ , названное числом Авогадро.

моменты связей О - Н и моменты ядер создают большой дипольный момент, равный 1,86D (D - дебай - единица дипольного момента, она равна  $3,33 \cdot 10^{-12}$  кулон-метр). Остальные электроны вклада в общий дипольный момент молекулы  $H_2O$  не дают из-за их симметричного положения относительно ядра кислорода.

При рассмотрении параметров молекулы  $H_2O$  следует иметь в виду, что ядра ее атомов постоянно колеблются около положения равновесия. Поэтому расстояние между ядрами, а следовательно, длина связей О - Н и угол между ними постоянно меняются (рис.1.1.2). В среднем длина связи О - Н составляет 0,96 Å (Å - 1 ангстрем, он равен  $10^{-10}$  м), что несколько меньше, чем у льда (0,99 Å). При колебаниях как длина связей, так и угол между ними могут меняться до 5-8%.

Полная энергия молекулы воды определяется как разность между

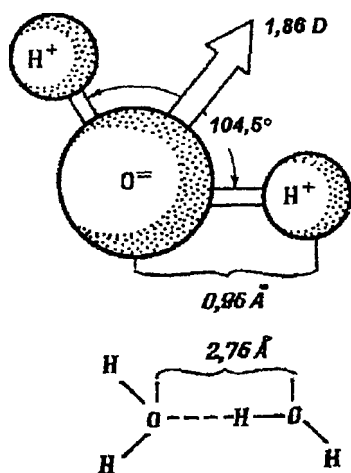


Рис.1.1.2. Строение молекулы воды и ее дипольный момент

энергией неподвижной молекулы и ее составных частей, расположенных на бесконечном удалении друг от друга. Эта величина при 0K составляет 2081 электрон-вольт [Зацепина, 1974] или 48000 ккал·моль<sup>-1</sup> (1ккал·моль<sup>-1</sup> = 4187 Дж·моль<sup>-1</sup> = 233 Дж·кг<sup>-1</sup>). Средняя энергия электронной связи О - Н в молекуле воды составляет примерно 110 ккал·моль<sup>-1</sup>, изменение внутренней энергии при испарении (100°C) составляет около 9 ккал·моль<sup>-1</sup>, при плавлении льда - 1,4 ккал·моль<sup>-1</sup>, а тепловая энергия при температуре 0°C - всего 0,5 ккал·моль<sup>-1</sup>.

Рассмотрим теперь взаимодействие между молекулами воды во всех трех фазах. Благодаря существованию значительного дипольного момента молекулы  $H_2O$  взаимно ориентируются друг относительно друга, испытывая взаимное притяжение или отталкивание. Уже при межмолекулярном расстоянии 10 Å эти силы практически не влияют на взаимодействие молекул. Исходя из плотности водяного пара, среднее расстояние между молекулами составляет около 30 Å, поэтому 99% молекул остаются разрозненными и лишь 1% составляют димеры - объединения двух молекул  $H_2O$ .

Во льду молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , напротив, связаны между собой. Вследствие образования вокруг атома кислорода четырех заряженных областей, каждый атом кислорода соединяется с четырьмя другими, отстоящими от него на среднее расстояние  $2,76 \text{ \AA}$ , образуя тетраэдр. При этом между неподеленной парой электронов одного атома кислорода и связью  $\text{O} - \text{H}$  другого возникает притяжение, называемое *водородной связью*. Эта связь сохраняется и в жидкой фазе, где ее прочность невелика - всего  $5\text{--}6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  или 5% от энергии связи атомов водорода и кислорода в молекуле воды. Но при этом она оказывается гораздо большей, нежели тепловая энергия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (около  $0,6 \text{ ккал/моль}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ ) и определяет их ориентацию и подвижность. Именно наличие водородных связей приводит к аномальности свойств жидкой воды по сравнению с другими соединениями - ее аналогами.

## 1.2. Структура воды: наблюдения и модели

Этот раздел излагается нами в соответствии с обобщением [Стунжас, 1979]. Вопрос о структуре воды тесно связан с вопросом об общих свойствах жидкости. Лаплас еще в конце XVIII в. предположил, что все свойства жидкости определяются межмолекулярными силами, которые практически исчезают, когда расстояние между молекулами превышает некоторое критическое значение. До сих пор однако, единая теория жидкости, как уже упоминалось, не создана. Жидкость принципиально отличается и от газа, и от кристаллического вещества, хотя имеет общие свойства с обоими состояниями. Имеющиеся теории берут за основу либо газ, либо кристалл, либо базируются на модельных представлениях о строении жидкости.

Так, в «газовой» теории жидкости Ван-дер-Ваальса предполагалось, что в жидкости, как и в газе молекулы расположены совершенно хаотически и по удалению друг от друга, и по ориентации. Но оказалось, что в обычных условиях молекулы в жидкости имеют отчетливые наиболее и наименее вероятные расположения - так называемый *ближний порядок*. В квазикристаллической модели Френкеля предполагалось, что молекула в жидкости, как и в кристалле, совершает большое количество колебаний вокруг положения равновесия, обусловленного полем окружающих молекул. Преодолев потенциальный барьер, она перемещается в новое положение равновесия. Однако характер движения молекул в жидкости более сложен, необходимо учитывать не только колебания вокруг положения

равновесия, но и дрейф этого среднего положения вместе с окружающими молекулами. При этом период колебаний ( $2 \cdot 10^{-13}$  с) сравним с интервалом времени между последовательными смещениями молекул ( $10^{-13} - 10^{-11}$  с). Но и при таких условиях в жидкости наблюдается ближний порядок – среднее число соседних молекул и среднее расстояние от каждой молекулы до ее ближайших соседей сохраняются постоянными, а в некоторых случаях и их взаимная ориентация. Это сохраняющееся среднее расположение молекул и называют *структурой жидкости*.

Начало современным представлениям о структуре воды было положено в 1934 г. работой Бернала и Фаулера. В ней было показано, что в воде существует расположение молекул в форме тетраэдра, оно обусловлено направленными межмолекулярными связями. Последующими работами по дифракции рентгеновских лучей эти представления были уточнены. Ближний порядок в воде сохраняется до расстояний 7-8 Å от выбранной молекулы, среднее расстояние между ближайшими молекулами – соседями составляет 2,9 Å, а расстояния менее 2,5 Å между молекулами невозможны из-за их взаимного отталкивания. При этом тетраэдры с наиболее вероятными четырьмя ближайшими соседями могут быть «упакованы» различным образом и остается неясным, все ли молекулы энергетически эквивалентны или в воде существуют локальные области с разной структурой. Более подробные детали остаются невыясненными из-за неоднозначной интерпретации экспериментальных данных.

Существующие модели структуры воды условно можно разделить на три класса: *однородные*, *двухструктурные кластерные* и *двухструктурные специфических структур*.

В *однородных* моделях предполагается, что все молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  структурно и энергетически эквивалентны, т.е. все участки воды однородны. В однородной модели воды Попла принимается, что при плавлении льда не происходит разрывов водородных связей между молекулами, а только их “растяжение и изгиб”. Под изгибом понимается отклонение атома Н от линии О - О. Такое предположение основано на том, что изменение внутренней энергии  $\text{H}_2\text{O}$  при плавлении льда ( $1,4$  ккал·моль $^{-1}$ ) значительно меньше такового при парообразовании ( $9$  ккал·моль $^{-1}$ ), когда происходит разрыв всех водородных связей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . В других моделях однородной структуры воды предполагалось, что может происходить частичный разрыв водородных связей, тем самым они приближаются к моделям других классов.

Однородные модели воды наиболее обоснованы физически и подтверждаются многими экспериментальными данными, в том числе и рентгенограммами структур, согласно которым вода представляет непрерывно меняющуюся связанную в тетраэдрическую сеть молекул, где вместо шестиугольных колец льда преобладающими становятся 5- и 7-членные кольца. Однако количественные расчеты свойств воды и особенно растворов по однородным моделям затруднены. Можно сказать, что при повышении температуры в однородных моделях изменения свойств воды происходят из-за увеличения амплитуды колебаний молекул  $H_2O$ , в результате чего уменьшается структурированность жидкости.

Другой подход применяется в *двухструктурных моделях*, где, начиная с первой работы Бернала и Фаулера 1934 г., предполагается, что при изменении температуры одна структура воды постепенно заменяется другой. В широко известной модели Фрэнка и Вина предполагается, что происходит кооперирование молекул воды, связанных водородными связями, в рои или *кластеры*. Причиной этого является особенность энергии водородных связей, когда одна связь укрепляет другую. Молекулы, не попавшие в кластер, остаются более или менее "свободными" и плотноупакованными. Благодаря тепловому движению кластеры образуются и распадаются - "мерцают". Время жизни кластера составляет  $10^{-10}$  -  $10^{-11}$  сек. В каждом из них содержится от 150 до 12 молекул воды в зависимости от температуры. При комнатной температуре в кластерах одновременно заключено около трети всех молекул. Остальные молекулы окружают кластеры.

Кластеры находятся в динамическом равновесии со свободными мономерными молекулами, они растут за их счет и распадаются, вновь их образуя. При повышении температуры число кластеров увеличивается, но размеры их уменьшаются. Хотя такой подход получил довольно широкое распространение [Хорн, 1972], так как позволил с хорошей точностью рассчитать многие свойства воды, включая термодинамические, тем не менее он вызывает ряд возражений. Велико число мономерных молекул. Мало вероятны большие области упорядочения структуры в воде, которые не доказаны экспериментом, хотя должны были бы проявляться на рентгенограммах. Для количественного описания результатов в модель приходится вводить много дополнительных предположений. В последующих моделях кластеров все эти недостатки были частично устранены, и наметился путь к сближению и перекрыванию кластерных и однородных моделей.

В двух рассмотренных типах моделей допускается значительная хаотичность пространственного расположения молекул. В противоположность этому в *моделях специфических структур* принимается существование значительной упорядоченности молекул, объединенных в тетрадры водородными связями. В качестве возможных структур брались структуры газовых гидратов, смеси кольцевых структур, смеси различных форм льда. Чаще всего предполагается, что в воде сохраняется частично размытая решетка льда. К таким моделям относится и модель структуры воды, предложенная в 1946 г. О.Я. Самойловым. Автор предположил, что при плавлении льда его каркас не разрушается полностью, а только слегка искажается тепловым движением молекул воды. При этом некоторые молекулы воды приобретают возможность попасть в полости структуры, имевшиеся во льду. При таком подходе в жидкой воде уже нельзя выделить структурно-неоднородные участки, однако молекулы воды, попавшие в пустоты структуры, энергетически неэквивалентны молекулам, находящимся в узлах структуры.

Полостные молекулы сохраняют часть водородных связей со своим окружением и тем самым ослабляют прочность каркаса. С ростом температуры и давления число полостных молекул увеличивается. Модель Самойлова можно характеризовать как пространственно-однородную, но энергетически двухструктурную. Эта модель является очень наглядной, легко объясняет многие аномалии воды, позволяет проводить расчеты некоторых ее свойств и применима не только к чистой воде, но и к водным растворам. В модели мало эмпирических параметров, вследствие чего различные свойства воды оказываются непосредственно связаны между собой, что позволяет проводить проверку модели.

Качественно модель Самойлова хорошо согласуется со многими экспериментальными данными, например, с увеличением плотности при плавлении льда, наиболее вероятным расстоянием между соседними молекулами. Для количественного совпадения тех или иных теоретических и экспериментальных величин ряд авторов развили эту модель, несколько ее видоизменив (в частности, принималась разная степень заполнения пустот при одной и той же температуре). Хотя эта модель является очень упрощенной, до температур 40 - 50°C она обеспечивает хорошие результаты и наиболее часто применяется в океанологии.

Даже из приведенного, очень сжатого обзора моделей структуры воды видно, что одни и те же макросвойства воды могут быть с

определенной точностью описаны теориями, исходящими из разных моделей структуры воды. Отсутствие единой теории и приемлемость разных предположений создают ситуацию, когда выбор той или иной модели определяется крутом рассматриваемых свойств воды и личными интересами исследователя.

### 1.3. Аномальные физические свойства воды

Особенности структуры воды определяют особенности ее физических свойств, имеющих «аномальный» характер по сравнению с родственными веществами – гидридами элементов VI группы (серы, селена, теллура) или прочими жидкостями, имеющими сферически симметричные молекулы. Большинство аномальных свойств воды проявляется при низких температурах и давлениях, характерных как раз для природных условий гидросферы Земли. При этом сами аномальные свойства сильно зависят от температуры и давления.

Рассмотрим вначале одно из важнейших свойств – температуру фазовых переходов. Точки плавления водородных соединений элементов VI группы понижаются с уменьшением молекулярного веса от  $\text{H}_2\text{Te}$  ( $-60^\circ$ ) к  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  ( $-85^\circ$ ) [Хорн, 1972]. Экстраполируя этот ряд, можно получить *температуру плавления*  $\text{H}_2\text{O}$ , равную  $-90$ – $95^\circ$ . Таким образом, положительная аномалия температуры замерзания составляет почти  $100^\circ$ ! Еще более значительна аномалия *температуры кипения воды*: продолжая ряд свойств гидридов, можно получить экстраполированную величину около  $-65^\circ$ , т.е. на  $165^\circ$  ниже существующей. Такие особенности фазовых переходов, видимо, определяются большими дипольными моментами и наличием водородных связей между молекулами воды: необходимостью дополнительных затрат тепловой энергии для преодоления электромагнитных взаимодействий молекул при плавлении или испарении.

Плотность жидкостей, как правило, при нагревании уменьшается. Для пресной воды при повышении температуры от  $0^\circ$  до  $4^\circ$  *плотность* увеличивается, а при дальнейшем нагревании уменьшается. Это, по-видимому, объясняется перегруппировкой молекул в этом интервале температур: происходит заполнение пустот “рыхлой” тетраэдрической структуры. По мере увеличения теплового движения молекул при температуре выше  $4^\circ\text{C}$  увеличивается количество бесструктурных объемов, а плотность начинает понижаться.



Твердые тела, как правило, имеют большую плотность, чем жидкости, получающиеся при их плавлении. Вода, наряду с чугуном и висмутом, увеличивает свой объем при замерзании почти на 10%. На рис.1.2.1 представлено изменение объема 1000 кг воды в твердой и жидкой фазах при изменении температуры от  $-40^{\circ}$  до  $100^{\circ}$ . Замерзание

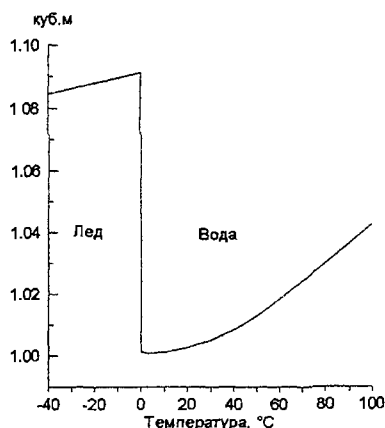


Рис. 1.3.1. Объем 1000 кг льда и воды при атмосферном давлении

воды, как следует из рисунка, увеличивает ее объем вдвое больше, чем нагревание до  $100^{\circ}$ . При этом объем единицы массы (обратная плотности величина) у льда увеличивается с ростом температуры линейно, а в жидкой воде эта зависимость нелинейная и рост объема начинается только в диапазоне температур выше  $4^{\circ}\text{C}$ .

Удельная *теплоемкость воды* при нагревании от  $0^{\circ}$  до  $27^{\circ}$ , в отличие от большинства веществ, уменьшается на 1% и лишь при более высокой температуре начинает возрастать. Разрушение структуры молекул  $\text{H}_2\text{O}$  при невысоких температурах сопровождается

высвобождением энергии связи в кристаллической решетке, а эта энергия тратится на дополнительное повышение температуры воды. Вообще же удельная теплоемкость воды — одна из самых высоких для всех веществ, она вдвое превосходит теплоемкости пара и льда. Согласно модели Самойлова, такая аномалия объясняется переходом молекул из каркаса в полости, что требует затраты значительной энергии. Этот эффект может качественно объяснить и другие аномальные теплофизические свойства воды, например, высокую *теплоту плавления льда*. Молекулярная *теплопроводность* воды также оказывается наиболее высокой среди всех жидкостей, причем обусловлена она легкостью передвижения связанных менее жестко полостных молекул.

Высокое значение *теплоты парообразования* объясняется энергией, необходимой для разрыва водородных связей между молекулами при переходе в пар. Интересно, что среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу, при росте

температуры от 0° до 100° падает менее чем на 50% и даже при 100°C вода остается хорошо структурированной.

Производная молярного объема воды по давлению дает *коэффициент сжимаемости*, он у воды аномально низок. Возрастание давления на воду приводит к заполнению имеющихся пустот. Если обычно в жидкостях с плотной упаковкой молекул повышение давления упорядочивает их расположение, то в воде повышение давления (до определенных пределов) разрушает структуру.

В нормальных жидкостях с ростом давления уменьшается подвижность молекул и возрастает *вязкость*. В воде же при температурах ниже 20°C вязкость уменьшается с ростом давления. Основную роль при этом играют те 10-20% молекул, которые находятся в полостях и обеспечивают основной вклад в кинетические свойства воды [Стунжас, 1979].

Вода обладает также наиболее высоким среди жидкостей (за исключением ртути) *поверхностным натяжением*, это свойство определяет особенности формирования поверхностного микрослоя в природных водоемах и протекание многих биологических процессов.

Несмотря на наличие у молекул  $H_2O$  дипольного момента, их взаимная связь в твердой и жидкой фазе приводит к тому, что под воздействием внешнего переменного электрического поля полной переориентации диполей не происходит. Поэтому у воды очень высок *коэффициент диэлектрической проницаемости*, показывающий отношение электрической индукции к напряженности электрического поля. Два электрических заряда в воде взаимодействуют в 80-88 раз слабее, чем в вакууме.

С особенностями проявления аномальных свойств воды в реальных условиях океанов и морей, а также с количественными значениями термодинамических параметров воды, мы познакомимся в главе 3. Ряд характеристик (гидрооптические, акустические, свойства льдов) будут рассматриваться в других разделах курса «Океанология».

В заключение этого параграфа приведем с небольшими сокращениями таблицу (табл.1.3.1) описанных нами аномальных свойств морской воды и их роли в физических и биологических явлениях, взятых из книги [Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942].

#### 1.4. Свойства тяжелой воды

“Тяжелая вода” - вещество, молекулы которого состоят из более тяжелых (имеющих большую атомную массу из-за дополнительного

Таблица 1.3.1

## Аномальные физические свойства жидкой воды

Свойства	Сравнение с другими веществами	Роль в физических и биологических явлениях
Теплоемкость	Наиболее высокая среди всех твердых и жидких веществ, за исключением $\text{NH}_3$	Уменьшает пределы температурных колебаний; перенос тепла течениями очень велик; способствует сохранению постоянной температуры тела
Скрытая теплота плавления	Наиболее высокая из всех веществ, за исключением $\text{NH}_3$	Термостатирующий эффект в точке замерзания, обусловленный поглощением или выделением скрытой теплоты
Скрытая теплота испарения	Наиболее высокая из всех веществ	Высокое значение скрытой теплоты испарения крайне важно для теплового и водного переноса в атмосфере.
Тепловое расширение	Температура максимальной плотности уменьшается с повышением солености; для чистой воды она равна $4^\circ$	Для чистой и разбавленной морской воды максимум плотности наблюдается при более высокой температуре, чем температура замерзания; это свойство играет важную роль в регулировании распределения температуры и в вертикальной зональности озер.
Поверхностное натяжение	Наиболее высокое из всех жидкостей	Важно для физиологии клетки, определяет некоторые поверхностные явления, образование и свойства капли.
Растворяющая способность	Как правило, растворяет большинство веществ и в больших количествах, чем другие жидкости	Явно связывает между собой физические и биологические явления.
Диэлектрическая постоянная	Для чистой воды наиболее высокая из всех жидкостей	Имеет наибольшее значение для поведения неорганических растворенных веществ, так как определяет их диссоциацию.
Теплопроводность	Наиболее высокая из всех жидкостей	Основную роль играет в процессах малого масштаба, например в тех, которые происходят в живых клетках; для молекулярных процессов оказывается гораздо важнее, чем турбулентный перенос тепла.

количества нейтронов в ядре), нежели  $^1\text{H}$  и  $^{16}\text{O}$ , изотопов кислорода и водорода. В параграфе 1.1 уже упоминалось, что доля "тяжелой воды" в природных условиях составляет менее 0,3%. Однако, несмотря на столь низкую концентрацию, относительная доля изотопов  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  и  $\text{D}/^1\text{H}$  в последние годы стала одним из важнейших океанологических и гляциологических параметров, помогающих проследить условия формирования вод и льдов.

Разное число нейтронов в ядре изотопов кислорода и водорода приводят к различиям в физических свойствах. Для иллюстрации этих особенностей в таблице 1.4.1 приводятся примеры различий в физических свойствах изотопных разновидностей воды [Хёфс, 1983].

Таблица 1.4.1

Основные физические свойства изотопных разновидностей воды при атмосферном давлении

Характеристика	$\text{H}_2^{16}\text{O}$	$\text{D}_2^{16}\text{O}$	$\text{H}_2^{18}\text{O}$
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	997,90	1105,10	1110,60
Температура наибольшей плотности, °C	3,98	11,24	4,30
Температура плавления, °C	0,00	3,81	0,28
Температура кипения, °C	100,00	101,42	100,14

Главный механизм изменения соотношения изотопных компонентов (*фракционирования изотопов*) воды - процессы фазового перехода и прежде всего - испарение и конденсация. За счет различия упругостей (давлений) паров изотопных составляющих воды с открытой поверхности водоема улетучиваются в первую очередь молекулы с меньшей массой. Таким образом, пар обогащается изотопом  $^1\text{H}$  и  $^{16}\text{O}$ , а вода верхнего слоя - тяжелыми изотопами: кислородом-18 и дейтерием.

При 20°C в случае равновесия пара с водой пар на 0,9% беднее изотопом  $^{18}\text{O}$  и на 8,4% беднее дейтерием, при 0°C это уменьшение относительной концентрации составляет соответственно 1,2% и 11,1%.

В процессе многократного испарения и конденсации водяного пара в атмосфере изотопное фракционирование приводит к последовательному его обеднению изотопами тяжелой воды. Исследования показали, что чем ниже температура воздуха и, соответственно упругость водяного пара, тем меньшей оказывается концентрация  $^{18}\text{O}$  и дейтерия в атмосферных осадках (на 3-6% ниже

средней над полюсами). Таким образом, приповерхностный слой водоемов в высоких широтах за счет выпадения осадков и таяния ледников оказывается также обедненным «тяжелой водой».

Подобное фракционирование, но в меньшей степени, происходит и при замерзании: при 0°C лед имеет более высокую относительную концентрацию  $^{18}\text{O}$  по сравнению с водой на 0,35%, для дейтерия это обогащение достигает 2,1%.

Предложенные схемы фракционирования изотопов воды исходили из условий равновесия между разными фазами, когда можно пренебречь разной скоростью диффузии молекул изотопов. Подробнее о равновесных и неравновесных термодинамических процессах речь пойдет в следующих главах.

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Для исследования закономерностей теплового движения в термодинамических системах, находящихся в тепловом равновесии или при переходе систем в равновесное состояние, используются два взаимно дополняющих друг друга метода – статистический и термодинамический.

Термодинамический метод не связан с какими-либо представлениями о молекулярном строении вещества и характере движения образующих его частиц, т.е. имеет феноменологический характер. Раздел физики, оперирующий этим методом, называется термодинамикой. Термодинамика изучает макроскопические характеристики объектов, основываясь на нескольких экспериментально установленных положениях – трех началах (законах) термодинамики, обладающих весьма большой общностью.

В то же время феноменологический характер термодинамики не позволяет вскрыть природу исследуемых явлений. В связи с этим одновременно с развитием термодинамики формировалась и молекулярно-кинетическая теория свойств физических систем – статистическая физика. Для более полного изучения статистических закономерностей большого числа непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц необходимо применение статистических методов.

Тем не менее, для решения многих практических задач достаточно методов термодинамики, что позволяет не прибегать к представлениям о молекулярном строении изучаемых тел.

### 2.1. Определение термодинамических систем

Совокупность макроскопических объектов (тел и полей), обменивающихся энергией в форме работы и в форме теплоты как друг с другом, так и с внешней средой<sup>1</sup>, и находящиеся в состоянии равновесия, называется *термодинамической системой*.

Энергией системы называется совокупная энергия большого числа непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц, из которых она состоит. Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. *Внешняя энергия* – это часть энергии, состоящая из

---

<sup>1</sup> Под внешней средой подразумевается внешние по отношению к системе тела и поля.

потенциальной энергии системы в поле внешних сил и энергии движения системы как целого. *Внутренняя энергия* системы состоит из энергии поступательного и вращательного движений молекул, колебательного движения атомов, энергии молекулярного взаимодействия, внутриядерной энергии и т.д. В термодинамике рассматривается только внутренняя энергия системы.

Обмен энергией между системой и внешними телами происходит двумя различными способами: с изменением внешних параметров системы и без изменения их. Первый способ передачи энергии называется *работой*. При втором способе, названном *теплотой*, при неизменности внешних параметров изменяется энтропия системы (более подробно об энтропии речь пойдет в параграфе 2.4). Сам процесс передачи энергии при втором способе называется теплообменом. Энергия, переданная системой при первом способе, называется работой  $W$ , а при втором способе – количеством теплоты  $Q$ . Отметим, что работа  $W$  может непосредственно идти на увеличение любого вида энергии, количество же теплоты  $Q$  непосредственно, без предварительного преобразования в работу, может увеличивать только внутреннюю энергию системы. Работа считается положительной, когда она совершается системой над внешними силами. Количество теплоты положительно, если энергия передается системе без изменения ее внешних параметров. При изменении  $n$  внешних параметров элементарная работа системы равна:

$$\delta W = \sum_1^n A_i \cdot da_i, \quad (2.1.1)$$

где  $A_i$  – сила, соответствующая внешнему параметру  $a_i$  и являющаяся при равновесии функцией внешних параметров и температуры. При квазистатическом расширении системы (увеличении объема) под действием всестороннего равномерного давления элементарная работа равна:

$$\delta W = p dV \quad (A = p, a = V), \quad (2.1.2)$$

где  $p$  – давление жидкости,  $dV$  – увеличение ее объема.

Отметим, что выражение (2.1.1) не является полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния системы, так как согласно определению работы в (2.1.1) не входит дифференциал температуры, поэтому элементарную работу обозначают  $\delta W$ , а не  $dW$ .

Система, не обменивающаяся с внешней средой ни энергией, ни веществом, называется *изолированной (замкнутой)*; в противном

случае она называется *открытой*. Система, в которой происходит обмен энергией с другими телами, но отсутствует обмен веществом называется *закрытой*, а в случае отсутствия обмена энергией только в форме теплоты — *адиабатически изолированной (адиабатической)* системой. В природе практически все системы — открытые, в том числе Мировой океан или отдельные его бассейны. С очень большой натяжкой закрытой системой можно считать планету Земля, если из всех видов взаимодействий на внешней границе атмосферы рассматривать лишь обмен энергией.

Все термодинамические системы разделяются на два класса: *гомогенные* и *гетерогенные*. В гомогенных системах свойства изменяются непрерывно при переходе от одной точки к другой. Гомогенными системами являются, например, смеси газов, жидкие и твердые растворы. Те гомогенные системы, в которых состав и физические свойства одинаковы для всех макроскопических частей этой системы, равных по объему, называются *физически однородными*.

Гетерогенные системы — это системы, состоящие из нескольких физически однородных (гомогенных) тел и, следовательно, имеющие поверхности раздела, на которых наблюдаются разрывы непрерывности свойств этих тел. Примерами гетерогенных систем служат тающий лед и влажный пар.

Совокупность всех гомогенных частей гетерогенной термодинамической системы, которые в отсутствии внешнего силового воздействия являются физически однородными, называется *фазой*. Если система состоит из жидкости и пара, то жидкость представляет собой одну фазу, пар — другую<sup>1</sup>.

При исследованиях равновесия термодинамических систем большое значение имеет понятие *компонента*. Компонентами называются различные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз систем. Есть и другое определение компонента — это часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Смесь химически не реагирующих газов является однофазной, но многокомпонентной системой; компонентов в смеси столько, сколько в ней различных газов. Например, смесь газов водорода и кислорода является однофазной, двухкомпонентной

---

<sup>1</sup> Надо помнить, что агрегатные состояния и фаза не тождественны. Если агрегатных состояний всего четыре (твердое, жидкое, газообразное и плазменное), то фаз — неограниченное число. Например, в жидком состоянии в равновесии может находиться несколько фаз: морская вода и масло, керосин и морская вода и др.



системой. Вода и лед - также однофазные системы, но однокомпонентные, так как образующие их водород и кислород имеют определенную зависимость друг от друга. В общем случае, если в фазе  $N$  различных веществ, между которыми происходит  $n$  химических реакций, то число компонентов равно  $N-n$ . Система, состоящая из двух компонентов, называется *бинарной* или *двойной*. Гомогенная система (твердая, жидкая или газообразная) из двух или большего числа химически чистых веществ, представляет собой *раствор*, один из компонентов, которого больше, называется *растворителем*, а остальные компоненты - *растворенными веществами*.

Состояние термодинамической системы определяется совокупностью всех физических величин, характеризующих макроскопические свойства системы. Эти величины называются *термодинамическими параметрами*. К их числу относятся, например плотность, объем, упругость, концентрация, поляризованность, намагниченность и т.д. Термодинамические параметры разделяются на *внешние* и *внутренние*. Внешние параметры  $a_i$  ( $i=1, \dots, n$ ) - это параметры, зависящие только от обобщенных координат внешних тел<sup>1</sup>, с которыми взаимодействует система. Примерами внешних параметров служат объем системы (так как объем зависит от стенок сосуда), напряженность силового поля (зависимость от положения источников поля - зарядов и токов не входящих в систему). Внутренними параметрами  $b_j$  ( $j=1, \dots, m$ ) называются величины, определяемые как совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, так и значениями внешних параметров (в связи с тем, что пространственное расположение атомов и молекул зависит от обобщенных координат внешних сил). К внутренним параметрам относятся плотность, давление, энергия и др.

Внутренние параметры, не зависящие от массы, относятся к *интенсивным* параметрам. Таковы, например, давление, температура, вязкость и др. Отметим, что интенсивные параметры имеют определенные значения в каждой точке системы. Параметры, пропорциональные массе, называются *экстенсивными* (энергия, энтропия, энтальпия и др.). Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое.

Параметры, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в начальный и конечный моменты

---

<sup>1</sup> Обобщенными координатами тел называются независимые параметры, полностью определяющие положение всех точек тела по отношению к системе отсчета.

времени, называются *функциями состояния*. Если параметры системы с течением времени не изменяются, то состояние системы является *стационарным*. Стационарное состояние системы называется *равновесным*, если его неизменность во времени не обусловлена протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса.

Всякое изменение в термодинамической системе означает, что в ней протекает *термодинамический процесс*. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*. Если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, то система все время находится в равновесных состояниях<sup>1</sup>. Такой термодинамический процесс называется *равновесным (квазистатическим)*. Промежуток времени, в течение которого отклонение какого-либо параметра системы уменьшается в  $e$  раз ( $e \approx 2.71$ ) от его равновесного состояния, называется *временем релаксации*.

Термодинамические процессы, протекающие при постоянном значении какого-либо параметра состояния, называются:

- *изохорными* при постоянном объеме системы;
- *изобарическими* при постоянном давлении;
- *изотермическими* при постоянной температуре.

Процессы, протекающие в системе без теплообмена с внешними телами, называются *адиабатическими*.

## 2.2. Исходные положения термодинамики

В результате обобщения опытов в классической термодинамике постулируется, что *изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может. Это - первое (основное) исходное положение термодинамики*. В статистической физике, где явно учитывается движение частиц, под термодинамическим равновесием подразумевается наиболее вероятное состояние, которое чаще всего создается непрерывно движущимися частицами и в которое переходит изолированная система с течением времени. Отсюда следует, что классическая термодинамика не рассматривает системы, для которых равновесное состояние

---

<sup>1</sup> Физически бесконечно медленным изменением какого-либо параметра называют его изменение со скоростью значительно меньшей средней скорости изменения этого параметра при релаксации.

невозможно и в которых наблюдаются большие самопроизвольные отклонения системы от равновесного состояния. Отмечено, что самопроизвольные отклонения термодинамической системы от равновесия при прочих равных условиях тем меньше, чем больше частиц в системе.

Опыты показывают и то, что если две равновесные системы А и В привести в тепловой контакт, то, независимо от различия или равенства у них внешних параметров, они или остаются по-прежнему в состоянии термодинамического равновесия, или равновесие в них нарушается и через некоторое время в процессе обмена энергией обе системы приходят в другое равновесное состояние. Отсюда следует, что состояние термодинамического равновесия системы зависит не только от ее внешних параметров  $a$ , но и еще от одной величины  $T$ , характеризующей ее внутреннее состояние. Эта гипотеза подтверждается и тем, что если имеются три равновесные системы А, В, С и если системы А и В порознь находятся в равновесии с системой С, то системы А и В находятся в термодинамическом равновесии и между собой (свойство транзитивности термодинамического равновесия). Последнее свойство позволяет сравнивать значение величины  $T$  у разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт между собой, а используя другое тело. Величина  $T$ , имеющая одно и то же значение у всех частей равновесной системы независимо от ее массы и определяемая внешними параметрами и энергией, характеризует состояние внутреннего движения системы и называется температурой. Температура является интенсивным параметром и служит мерой интенсивности теплового движения частиц системы. *Существование температуры как особой функции состояния равновесной системы представляет второе исходное положение термодинамики.*

Второе исходное положение термодинамики можно сформулировать и по-другому. Ранее было показано, что равновесное состояние термодинамической системы характеризуется внешними и внутренними параметрами, причем последние зависят от положения и движения частиц системы и значений внешних параметров. Согласно же второму постулату, состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров и температурой. Следовательно, внутренние параметры хотя и характеризуют состояние системы, но не являются ее независимыми параметрами. Таким образом, все равновесные внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры (еще одно определение

второго исходного положения). Если мы выразим температуру системы через ее энергию, то получим, что при термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и энергии.

Из второго исходного положения термодинамики следует существование уравнений состояния системы, связывающих температуру  $T$ , внешние параметры  $a_i$  и какой-либо равновесный внутренний параметр  $b_k$ :

$$b_k = f_k(a_1, \dots, a_n; T). \quad (2.2.1)$$

Если в качестве  $b_k$  взять внутреннюю энергию  $U$ , то уравнение

$$U = U(a_1, \dots, a_n; T) \quad (2.2.2)$$

называется *калорическим уравнением состояния*. С помощью уравнения (2.2.2) вычисляются теплоемкости и другие аналогичные величины. Уравнение (2.2.2) позволяет определить внутреннюю энергию  $U(a_1, \dots, a_n; T)$  в состоянии  $(a_1, \dots, a_n; T)$  только с точностью до аддитивной постоянной, зависящей от выбора начального состояния.

Если вместо  $b_k$  взять сопряженную внешнему параметру  $a_i$  обобщенную силу  $A_i$ , то уравнения

$$A_i = A_i(a_1, \dots, a_n; T), \quad i = 1, \dots, n \quad (2.2.3)$$

называются *термическими уравнениями состояния*, с их помощью определяется температура. Уравнения (2.2.2) и (2.2.3) не являются независимыми, они связаны дифференциальным уравнением в частных производных. Общее число термических и калорического уравнений состояния системы равно числу независимых параметров, характеризующих состояние системы. Это число обычно называется *числом степеней свободы*.

Если уравнения (2.2.2) и (2.2.3) известны, то с помощью начал термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы. Сами же уравнения состояния на основе термодинамики вывести нельзя. Они находятся эмпирическим путем или методами статистической физики.

## 2.3. Первое начало термодинамики

В процессе экспериментальных и теоретических исследований в физике и химии был открыт закон сохранения и превращения энергии. Применительно к термодинамическим системам первое начало

термодинамики является математическим выражением количественной стороны этого закона. Согласно *первому началу термодинамики*, *внутренняя энергия системы – однозначная функция ее состояния, которая изменяется только под влиянием внешних воздействий*. Рассматривается два типа воздействий: воздействия, связанные с изменением внешних параметров (система совершает работу  $W$ ), и воздействия, обусловленные изменением внутренних параметров или температуры (система обменивается количеством теплоты  $Q$ ). Из первого начала следует, что изменение внутренней энергии системы  $U_2 - U_1$  при ее переходе из первого состояния во второе под влиянием этих воздействий равно  $U_2 - U_1 = Q - W$ . Для элементарного процесса уравнение первого начала выглядит так:

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (2.3.1)$$

Согласно *первому началу*, *изменение внутренней энергии при элементарном процессе есть полный дифференциал*, т.е. конечное изменение ее не зависит от пути перехода системы из первого состояния во второе, бесконечно близкое. Работа  $W$  и количество теплоты  $Q$  в отличие от  $U$  зависят от пути перехода, т.е. являются функциями от траектории или функционалами. То, что элементарная работа  $\delta W$  не является полным дифференциалом, было доказано ранее. Доказательство же того, что дифференциальное выражение для  $\delta Q$  не есть полный дифференциал, следует непосредственно из выражения (2.3.1).

Из уравнения (2.3.1) следует, что *работа может совершаться или за счет изменения внутренней энергии, или за счет сообщения количества теплоты*.

Учитывая выражение (2.1.1) для  $\delta W$  при равновесных процессах и то, что внутренняя энергия системы зависит от внешних параметров  $a_i$  и температуры  $T$ , уравнение (2.2.3) принимает вид:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_1^n \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_{k \neq i}, T} + A_i \right] da_i. \quad (2.3.2)$$

Уравнение (2.3.2) представляет собой дифференциальное выражение для  $\delta Q$  в форме Пфаффа, т.е. в полных дифференциалах независимых переменных  $T, a_1, \dots, a_n$ . Отметим, что согласно *первому началу*, форма Пфаффа для  $\delta Q$  не является полным дифференциалом любой функции параметров состояния системы.

С помощью первого начала термодинамики вычисляются, например, такие важные свойства системы, как теплоемкость, ее зависимость от модулей упругости, а также теплота изотермического изменения внешних параметров.

## 2.4. Второе начало термодинамики и энтропия

Второй закон термодинамики более труден для понимания, чем первый, во-первых, из-за следующих из него важных философских выводов и, во-вторых, он требует более строгого определения границ системы. Он, так же как и первое начало, является обобщением данных опыта, и его открытие связано с анализом работы тепловых машин (сначала С. Карно, а позднее Р. Клаузиусом и В. Томсоном). Изучение закономерностей превращения теплоты в работу и работы в теплоту привело к открытию у всякой равновесной системы еще одной функции состояния – энтропии, которая, в отличие от внутренней энергии, не изменяется у изолированной системы при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных.

В разделе 2.1 уже упоминалось, что два способа передачи энергии (в виде теплоты и работы) неравноценны. Если работа  $W$  может непосредственно идти на увеличение любого вида энергии, то сообщение системе количества теплоты  $Q$ , без предварительного превращения ее в работу, приводит лишь к увеличению внутренней энергии системы. При этом при превращении работы в теплоту изменяется термодинамическое состояние одного лишь теплополучающего тела, а при преобразовании теплоты в работу наряду с охлаждением теплоотдающего тела происходит изменение термодинамического состояния других тел, участвующих в этом процессе. Изменение состояния рабочего тела при незамкнутом процессе или отдача части тепла рабочим телом другим телам и изменение их термодинамического состояния при циклическом процессе называется *компенсацией*<sup>1</sup>. Опыты показывают, что без компенсации преобразовать теплоту в работу невозможно. Работа же в теплоту превращается полностью без всякой компенсации.

Отсюда следует, что если при циклическом процессе происходит преобразование теплоты в работу с отдачей положительного количества

---

<sup>1</sup> Циклическим процессом называется любое изменение параметров системы, в результате которого система возвращается в исходное состояние – к начальным значениям своих параметров.

тепла  $Q$  и совершенной положительной работой  $W$ , то всегда  $Q \geq W^1$ . Если же работа  $W$  превращается в теплоту  $Q$ , то  $W \equiv Q$ . Эти два независимых утверждения

$$Q \geq W, W \equiv Q \quad (2.4.1)$$

представляют одну из формулировок второго начала термодинамики. При этом первое утверждение в случае равновесных систем устанавливает существование энтропии и термодинамической температуры. Совместно же они описывают односторонний характер изменения энтропии при естественных процессах в замкнутых системах<sup>2</sup>.

Согласно второму началу, процессы в природе, при которых превращение теплоты в работу связано с компенсацией, могут происходить, а аналогичные процессы, не сопровождающиеся компенсацией, не могут. Это обуславливает разделение всех возможных в замкнутой системе процессов на *обратимые* и *необратимые*. Процесс перехода системы из одного состояния в другое называется обратимым, если возвращение этой системы из конечного состояния в исходное можно осуществить без каких бы, то ни было изменений во внешней среде. Все процессы, не удовлетворяющие этому условию, называются необратимыми.

Всякий равновесный процесс является обратимым, так как при этом процессе состояние системы в любое время полностью определяется внешними параметрами и температурой, и поэтому, при изменениях этих параметров в обратном порядке система также придет в начальное состояние, не вызвав никакого изменения во внешней среде. Обратимые процессы в реальном океане крайне редки. К ним могут быть отнесены:

- медленное адиабатическое обтекание некоторым объемом воды возвышенности на дне при сохранении потенциальной температуры (определение будет дано позднее) и солёности в начальной и конечной точках;
- распространение волн в толще воды при отсутствии их поглощения.

---

<sup>1</sup>Стрелка указывает на направление протекающего процесса.

<sup>2</sup>Под односторонностью естественных процессов подразумевается исчезновение потенциально возможной работы при самопроизвольных процессах в замкнутых системах.

Примерами необратимых процессов могут служить процессы с трением, теплопроводность за счет разности температур, передача энергии посредством излучения. В этих процессах при переходе системы в конечное состояние работа может быть превращена в теплоту без компенсации, а в обратном направлении переход системы связан с переходом теплоты в работу, что невозможно осуществить без изменения во внешней среде. Отметим, что всякий необратимый процесс является неравновесным.

Остановимся теперь на физическом смысле *энтропии*. Согласно первому началу термодинамики, элементарная теплота  $\delta Q$  не является полным дифференциалом, т.е. количество теплоты, необходимое при переходе из начального состояния в конечное, зависит от условий перехода (от пути). Пусть этот переход может быть осуществлен по пути I или II. Тогда количество теплоты, затраченное при переходе из состояния 1 в 2, соответственно равно

$$Q_I = \int_{(I)} \delta Q, \quad Q_{II} = \int_{(II)} \delta Q,$$

причем в соответствии с первым началом  $Q_I \neq Q_{II}$ . Но если количество теплоты разделить на температуру  $T$ , то, в соответствии с многочисленными опытами, интегралы приведенных теплот для обоих путей перехода будут одинаковы:

$$\int_{(I)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(II)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.4.2)$$

Выявленная независимость от пути означает, что величина  $\delta Q/T$  должна быть полным дифференциалом некоторой величины, представляющей собой функцию состояния системы.

Функция состояния (термодинамический параметр)  $\eta$ , полный дифференциал которой равен

$$d\eta = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.4.3)$$

называется *энтропией* (от греческого слова *entropia* – поворот, превращение). Впервые это понятие ввел в термодинамику Р. Клаузиус (рис.2.4.1), причем он обозначил энтропию через  $S$ . Однако, учитывая, что в океанологии этот символ означает соленость, мы для обозначения энтропии выбрали  $\eta$ . Важно отметить, что значение  $\delta Q$  сопоставляется с температурой  $T$  системы в целом.



На основе многовековых опытов установлено, что в любой изолированной системе процессы выравнивания температуры, давления и концентрации, а также процессы преобразования кинетической, потенциальной, электрической, химической и ядерной энергии во внутреннюю приводят к возрастанию энтропии системы. Иначе говоря, любой спонтанный (самопроизвольный) процесс в любой изолированной системе всегда приводит к росту энтропии этой системы (одна из формулировок второго начала)<sup>1</sup>. Если увеличение энтропии в некоторой системе невозможно, то в такой системе не может происходить никаких самопроизвольных изменений. Энтропию системы можно уменьшить в результате соответствующего обмена теплом с окружающей средой, в то же время путем совершения работы это осуществить невозможно. В общем случае энтропия системы может производиться внутри системы за счет необратимых процессов или поступать в систему в результате теплового взаимодействия с внешними телами. Энтропия может переходить от системы к внешним телам или наоборот, но ее количество никогда не уменьшается. Отметим, что для равновесных циклических процессов выполняется равенство Клаузиуса



Рис. 2.4.1. Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль (1822-1888)  
Немецкий физик, один из основателей термодинамики.  
Ввел понятие энтропии

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.4.4)$$

Анализ процессов, происходящих в изолированных системах, показывает, что отмеченное ранее возрастание энтропии, сопровождающее превращение различных форм энергии во внутреннюю, следует рассматривать как необратимую потерю способности системы к совершению работы [Фен, 1986]. Так, например, в процессе выравнивания концентрации растворенной в воде соли могла бы совершаться работа. Однако в изолированной системе

<sup>1</sup> В открытой системе при соответствующих условиях может происходить и понижение энтропии.

при свободной диффузии не совершается никакой работы, так что соответствующий потенциальный запас работы теряется навсегда.

Более глубокий смысл энтропии основан на рассмотрении молекулярной структуры системы. Из статистической физики известно, что энтропия системы в данном состоянии характеризует вероятность этого состояния:

$$\eta = k \cdot \ln P, \quad (2.4.5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $P$  – термодинамическая вероятность состояния, определяемая соответствующим числом микросостояний. Возрастание энтропии в результате спонтанного процесса соответствует



Рис. 2.4.2. Больцман Людвиг  
(1844-1906)

Австрийский физик, один из основателей статистической физики

переходу из состояния с меньшей вероятностью в состояние с более высокой вероятностью. С этим связано представление о том, что энтропия возрастает по мере увеличения степени беспорядка (хаоса) в системе. Л. Больцман (рис. 2.4.2) первым установил соотношение (2.4.5). Эта формула выгравирована на кладбище в Вене на его памятнике<sup>1</sup>.

Обобщая все вышесказанное, можно видеть, что второе начало термодинамики определяет существование энтропии у всякой равновесной системы и ее неубывание при любых процессах в изолированных и адиабатических изолированных системах [Базаров, 1991].

Подставив (2.4.3) в уравнение первого начала термодинамики (2.3.1) с учетом (2.1.1), получим основное уравнение термодинамики для равновесных процессов

$$Td\eta = dU + \sum_1^n A_i da_i, \quad (2.4.6)$$

<sup>1</sup> Отметим, что термодинамическую вероятность Больцман обозначал буквой  $W$ , а не  $P$

выраженное исключительно через параметры системы. Все дифференциалы, входящие в (2.4.6), являются полными.

Для простой системы, находящейся под всесторонним (одинаковым в каждой точке внешней границы) давлением  $p$ , уравнение (2.4.6) с учетом (2.1.2) примет вид

$$Td\eta = dU + pdV. \quad (2.4.7)$$

Энтропия тела может быть вычислена только с точностью до постоянного слагаемого:

$$\eta = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + \eta_0, \quad (2.4.8)$$

где интегрирование производится вдоль произвольного обратимого процесса, а  $\eta_0$  – значение энтропии тела при  $T=0^\circ\text{K}$ , которое не может быть определено с помощью первого и второго законов термодинамики.

## 2.5. Методы термодинамических исследований

Термодинамические исследования физических явлений могут быть осуществлены при помощи двух методов: *метода циклов* и *метода термодинамических потенциалов*. Метод циклов или круговых процессов возник первым. Его использовали в своих исследованиях еще Карно, Клаузиус и др. Суть этого метода заключается в том, что для установления какой-либо закономерности определенного явления подбирается подходящий обратимый цикл и к этому циклу применяются уравнения первого и второго начал термодинамики. Чаще всего используется цикл Карно. Слабостью метода циклов является то, что всякий раз приходится подбирать подходящий цикл, а сам его выбор произволен.

Сейчас при исследованиях термодинамических свойств систем применяется, главным образом, метод термодинамических потенциалов (метод характеристических функций), предложенный Гиббсом (рис. 2.5.1). Основу метода составляет определение с помощью основного уравнения термодинамики (2.4.6) некоторых функций состояния в зависимости от выбора независимых переменных. Посредством этих функций и их производных могут быть явно выражены термодинамические свойства системы. При этом первые производные определяют термические свойства, а вторые – калорические. Найденные функции называются *характеристическими* [Яворский, Детлаф, 1974].

Например, при независимых переменных  $\eta$  и  $V$  характеристической функцией является внутренняя энергия  $U$  (вывод см. далее). Характеристическая функция, убывь которой в равновесном процессе, протекающем при неизменных значениях определенной пары термодинамических параметров, равна полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления, называется *термодинамическим потенциалом*. Существование характеристических функций (термодинамических потенциалов) вытекает из свойств полного дифференциала. В термодинамике обычно используется четыре термодинамических потенциала: внутренняя энергия, свободная энергия (энергия Гельмгольца), термодинамический потенциал Гиббса (энергия Гиббса) и энтальпия (теплосодержание).



Рис. 2.5.1. Гиббс Джозайя Уиллард (1839-1903)  
Американский физик, один из основателей термодинамики. Разработал теорию термодинамических потенциалов.

Для их описания рассмотрим сначала равновесные системы, находящиеся только под всесторонним давлением. Тогда основное уравнение термодинамики выглядит так:

$$Td\eta = dU + pdV. \quad (2.5.1)$$

В (2.5.1) входят пять функций состояния:  $T$ ,  $\eta$ ,  $U$ ,  $p$  и  $V$ . Состояние же простой системы определяется двумя параметрами. Поэтому если из пяти функций выбрать две в качестве независимых переменных, то окажется, что уравнение (2.5.1) содержит еще три неизвестные величины. Для их определения необходимо иметь еще два уравнения. Однако при некоторых независимых переменных основное термодинамическое выражение (2.5.1) позволяет найти три неизвестные функции, если иметь только лишь одно уравнение. Несколько примеров использования метода потенциалов приводятся ниже.

1. *Независимые переменные энтропия  $\eta$  и объем  $V$ .* Для определения других функций состояния нужно знать только уравнение для внутренней энергии  $U$  как функции этих переменных:

$$U = U(\eta, V). \quad (2.5.2)$$

Полный дифференциал внутренней энергии равен<sup>1</sup>

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_V d\eta + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\eta dV. \quad (2.5.3)$$

Сравнивая уравнение (2.5.3) и выражение

$$dU = Td\eta - pdV, \quad (2.5.4)$$

которое является следствием (2.5.1), получим:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\eta. \quad (2.5.5)$$

Продифференцируем первое уравнение в (2.5.5) по  $V$ , а второе - по

$$\eta: \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial V} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_\eta \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial \eta} = - \left( \frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_V. \quad \text{Приравняв полученные}$$

смешанные производные, получим:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_\eta = - \left( \frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_V. \quad (2.5.6)$$

Отсюда следует, что изменение температуры при адиабатическом расширении равно изменению давления при изохорном сообщении теплоты системе с обратным знаком. Установление связей типа (2.5.6) – суть метода термодинамических потенциалов.

Таким образом, внутренняя энергия  $U$  в переменных  $\eta$  и  $V$  является характеристической функцией, так как функции состояния  $T$  и  $p$  определяются с ее помощью по формулам (2.5.5)<sup>2</sup>. Она же в этих переменных называется также термодинамическим потенциалом. Функция  $U=U(\eta, V)$  как термодинамический потенциал мало пригодна в практических исследованиях, так как одна из независимых переменных, энтропия  $\eta$ , не может быть непосредственно измерена.

<sup>1</sup>Индексы у скобок означают постоянство указанных параметров.

<sup>2</sup>Для сложных систем, состояние которых определяется обобщенными координатами (внешними параметрами  $a_1, \dots, a_n$  и энтропией  $\eta$ ), термодинамическим потенциалом будет внутренняя энергия  $U(\eta; a_1, \dots, a_n)$ ,

дифференциал которой равен  $dU = Td\eta - \sum_{i=1}^n A_i da_i$

2. *Независимые переменные T и V.* Преобразуем уравнение (2.5.1) таким образом, чтобы в него входили дифференциалы  $dT$  и  $dV$ . Для этого вычтем из обеих частей уравнения (2.5.1) дифференциал  $d(T\eta) = Td\eta + \eta dT$ . Получим:

$$-\eta dT = d(U - T\eta) + p dV. \quad (2.5.7)$$

Приняв

$$F(T, V) = U - T\eta, \quad (2.5.8)$$

находим<sup>1</sup>

$$dF = -\eta dT - p dV. \quad (2.5.9)$$

Из (2.5.9) следует (вспомним определение полного дифференциала):

$$\eta = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (2.5.10)$$

Вторые производные от функции  $F$  вида  $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$  позволяют получить уравнение:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.5.11)$$

Из равенства (2.5.11) следует, что изменение энтропии при ее изотермическом расширении равно изменению давления при изохорном нагревании.

Функция  $F$  называется свободной энергией (энергией Гельмгольца) и является характеристической функцией (термодинамическим потенциалом) в переменных  $V$  и  $T$ <sup>2</sup>. Свободная энергия при изотермических процессах играет роль внутренней энергии при адиабатических процессах. Как видно из (2.5.9), при изотермических процессах работа совершается системой не за счет убыли внутренней

<sup>1</sup> Подобные преобразования называются преобразованиями Лежандра.

<sup>2</sup> Для сложных систем, состояние которых определяется внешними параметрами  $a_1, a_n$  и температурой  $T$  энергия Гельмгольца равна  $F = U - T\eta$ , а ее дифференциал  $dF = -\eta dT - \sum_{i=1}^n A_i da_i$ .

энергии  $U$ , а за счет убыли функции  $F$ . Величина  $T\eta$  называется связанной энергией.

3. *Независимые переменные  $T$  и  $p$ .* Для перехода к переменным  $T$  и  $p$  в уравнение (2.5.1) прибавим к обеим частям дифференциал  $d(pV) = p dV + V dp$ . Применяв преобразование Лежандра, получим:

$$dG = -\eta dT + V dp, \quad (2.5.12)$$

где:

$$G(T, p) = F + pV = U - T\eta + pV. \quad (2.5.13)$$

Из уравнения (2.5.12) следует:

$$\eta = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (2.5.14)$$

Характеристическая функция  $G(T, p)$  называется термодинамическим потенциалом Гиббса (энергией Гиббса)<sup>1</sup>. Эта функция имеет важное значение в термодинамике, так как она определяется через легко измеряемые переменные  $p$  и  $T$ .

Вторые производные функции  $G(T, p)$  дают уравнение

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.5.15)$$

4. *Независимые переменные  $\eta$  и  $p$ .* Перейдем в уравнении (2.5.1) к дифференциалам  $\eta$  и  $p$ , прибавив к обеим частям уравнения дифференциал  $d(pV)$ . Имеем:

$$d(U + pV) = T d\eta + V dp. \quad (2.5.16)$$

Обозначив

$$H(\eta, p) = U + pV, \quad (2.5.17)$$

---

<sup>1</sup> Если за независимые переменные принять температуру  $T$  и обобщенные силы  $A_i$ , сопряженные внешним параметрам  $a_i$ , то энергия Гиббса для сложных систем равна  $G = U - T\eta + \sum_1^n A_i \cdot a_i$ , а ее дифференциал

$$dG = -\eta dT + \sum_1^n a_i \cdot dA_i.$$

получим

$$dH = Td\eta + Vdp. \quad (2.5.18)$$

Функция (2.5.17) называется энтальпией<sup>1</sup>. Энтальпия является термодинамическим потенциалом при независимых переменных  $\eta$  и  $p$ , поскольку ее производные равны:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial \eta} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_\eta, \quad (2.5.19)$$

а повторное дифференцирование энтальпии и приравнивание вторых производных вида даст:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_\eta = \left( \frac{\partial V}{\partial \eta} \right)_p. \quad (2.5.20)$$

При изобарических процессах изменение энтальпии равно поглощенному количеству теплоты:

$$(dH)_p = (Td\eta)_p = (\delta Q)_p = C_p dT, \quad (2.5.21)$$

где  $C_p = \frac{\delta Q}{dT}$  - теплоемкость при постоянном давлении. По этой причине энтальпию называют также тепловой функцией или теплосодержанием.

Из (2.5.21) имеем

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.5.22)$$

Различные термодинамические потенциалы можно определить через другие. Так, зависимость внутренней энергии от свободной энергии можно получить из уравнений (2.5.8) и (2.5.10):

---

<sup>1</sup> Для сложных систем при независимых переменных  $\eta$  и  $A_i$  энтальпия равна

$$H = U + \sum_1^n A_i \cdot a_i, \text{ а ее дифференциал } dH = Td\eta + \sum_1^n a_i \cdot dA_i.$$



$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_p. \quad (2.5.23)$$

Связь энтальпии с термодинамическим потенциалом можно установить с помощью уравнений (2.5.13) и (2.5.14):

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (2.5.24)$$

Уравнения (2.5.23) и (2.5.24), устанавливающие связь между различными термодинамическими потенциалами, называются уравнениями Гиббса-Гельмгольца.

Отметим, что в рамках термодинамики нельзя найти явные выражения для термодинамических потенциалов. Однако начала термодинамики позволяют найти связи одних свойств систем с другими их свойствами типа (2.5.6), (2.5.11), (2.5.15), (2.5.20). Такие соотношения называются *основными уравнениями* или *соотношениями Максвелла*. Другие соотношения типа соотношений Максвелла легко могут быть получены на основании применения якобианов [Гуттенхейм, 1950].

Все термодинамические потенциалы обладают аддитивными свойствами и являются однозначными функциями состояния, причем их уменьшение при соответствующих условиях определяет работу системы против действующих на нее сил.

До этого все исходные положения и начала термодинамики относились к термодинамическим системам, состоящим из одного компонента. Однако в природе имеются системы с двумя или более компонентами, причем число молей в них или общее число молей системы могут изменяться. Состояние таких систем характеризуется не только внешними параметрами  $a_1, \dots, a_n$  и температурой  $T$ , но и числом молей каждого компонента  $N_1, \dots, N_R$  или соответствующими молярными концентрациями  $x_i = N_i / \sum_{k=1}^R N_k$ .

Основное уравнение термодинамики для систем, состоящих из нескольких компонентов, при равновесных процессах

$$\left( \delta Q = T d\eta, \quad \delta W = \sum_{i=1}^n A_i \cdot da_i \right) \text{ принимает вид}$$

$$Td\eta = dU + \sum_{i=1}^n A_i \cdot da_i - \sum_{k=1}^R \mu_k \cdot dN_k, \quad (2.5.25)$$

где  $dN_k = d_e N_k + d_i N_k$  - изменение числа молей  $k$ -ого компонента, обусловленное обменом с окружающей средой и химическими реакциями соответственно;  $\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{\eta, a_i \neq a_k}$  - так называемый

*химический потенциал*  $k$ -ого компонента.

Для обратимых процессов, совершаемых гомогенной  $R$ -компонентной системой, состав и масса которой могут изменяться и на которую действует только всестороннее давление, термодинамические потенциалы равны:

$$dU = Td\eta - pdV + \sum_{k=1}^R \mu_k \cdot dN_k, \quad (2.5.26)$$

$$dF = -\eta dT - pdV + \sum_{k=1}^R \mu_k \cdot dN_k, \quad (2.5.27)$$

$$dG = -\eta dT + Vdp + \sum_{k=1}^R \mu_k \cdot dN_k, \quad (2.5.28)$$

$$dH = Td\eta + Vdp + \sum_{k=1}^R \mu_k \cdot dN_k. \quad (2.5.29)$$

Из уравнений (2.5.26) – (2.5.29) следует, что химический потенциал имеет вид

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{\eta, \eta} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{\eta, T} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{\eta, T} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{\eta, T}. \quad (2.5.30)$$

Химический потенциал служит количественной мерой способности компонента к переходу: в системе, не находящейся в равновесии, любой компонент стремится перейти из тех участков системы, где его потенциал больше, в те части системы, где потенциал меньше [Эдсолл, Гатфренд, 1986]. Химический потенциал – величина интенсивная. Она не зависит от размера системы, а зависит только от внешних

параметров, ее состава и температуры. Это следует из аддитивности всех термодинамических потенциалов. В случае однокомпонентной системы при изменении числа молей  $N$  в некоторое число раз величины термодинамических потенциалов изменяются во столько же раз. Следовательно, аддитивная термодинамическая величина является однородной функцией первого порядка относительно аддитивных переменных.<sup>1</sup> Отсюда следует, что:

$$\begin{aligned} U &= Nf_1\left(\frac{V}{N}, \frac{\eta}{N}\right), & F &= Nf_2\left(\frac{V}{N}, T\right), \\ G &= Nf_3(p, T), & H &= Nf_4\left(p, \frac{\eta}{N}\right). \end{aligned} \quad (2.5.31)$$

Из (2.5.31), например, получим:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} = f_3(T, p) = \bar{G}(T, p), \quad (2.5.32)$$

т.е. химический потенциал равен энергии Гиббса на один моль вещества. Сравнивая выражения (2.5.31) и (2.5.32), имеем

$$G = N\mu. \quad (2.5.33)$$

Как видно из формулы (2.5.32), химический потенциал не зависит от числа молей, а определяется только давлением (внешними параметрами) и температурой.

Для смеси веществ, состоящих из  $N_1, N_2, \dots$  молей,

$$G(p, T, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = \alpha \bar{G}(p, T; N_1, N_2, \dots).$$

Дифференцируя это равенство по  $\alpha$  и полагая  $\alpha=1$ , получим

$$G = \sum_i^R N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_i} = \sum_i^R N_i \bar{G}_i = \sum_i^R N_i \mu_i. \quad (2.5.34)$$

<sup>1</sup>Функция  $f(x_1, \dots, x_n)$  есть однородная функция степени  $r$  относительно аргументов  $x_1, \dots, x_n$ , если  $f(\alpha x_1, \dots, \alpha x_n) = \alpha^r f(x_1, \dots, x_n)$ . Из теоремы Эйлера об однородных функциях следует:

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = r f(x_1, \dots, x_n)$$

Так как внутренняя энергия  $U$  является однородной функцией первого порядка и зависит только от экстенсивных независимых параметров, то по теореме Эйлера об однородных функциях для равновесных термодинамических систем, находящихся под действием всестороннего давления имеем

$$U = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{V, N_i} \cdot \eta + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\eta, N_i} \cdot V + \sum_i^R \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, \eta, N_k} \cdot N_i. \quad (2.5.35)$$

Сравнивая уравнения (2.5.26) и (2.5.35), получим

$$U = \eta T - pV + \sum_i^R \mu_i N_i. \quad (2.5.36)$$

Продифференцировав (2.5.36) как функцию параметров  $\eta$ ,  $T$ ,  $v$ ,  $p$ ,  $N_i$  и  $\mu_i$ , а также учитывая (2.5.26), находим важное в термодинамике уравнение Гиббса-Дюгема:

$$\eta dT - V dp + \sum_i^R N_i d\mu_i = 0. \quad (2.5.37)$$

## 2.6. Второе начало термодинамики для неравновесных процессов и условия равновесия термодинамических систем

Прежде чем перейти к установлению условий равновесия термодинамических систем, необходимо сформулировать второе начало термодинамики для неравновесных процессов.

Возьмем два близких друг к другу состояния равновесия 1 и 2 некоторой системы. Допустим, что переход системы из состояния 1 в 2 может быть как неравновесным, так и равновесным. Тогда

$$\delta Q_{\text{нр}} = dU + \delta W_{\text{нр}}, \quad (2.6.1)$$

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (2.6.2)$$

где  $\delta Q_{\text{нр}}$ ,  $\delta W_{\text{нр}}$  — соответственно количество сообщенной системе теплоты и совершенная ею работа при неравновесном процессе;  $\delta Q$ ,  $\delta W$  — то же самое, но для равновесного процесса.

Вычитая из уравнения (2.6.1) уравнение (2.6.2), получаем для кругового процесса:

$$\delta Q_{\text{вр}} - \delta Q = \delta W_{\text{вр}} - \delta W. \quad (2.6.3)$$

Эта разность не может быть равной нулю, поскольку это означало бы, что необратимый процесс перехода системы из одного состояния в другое можно обратить равновесно без изменения во внешней среде. Разность (2.6.3) не может быть положительной, так как это означало бы, что за циклический процесс системой была произведена работа  $\delta W_{\text{вр}} - \delta W > 0$  только за счет теплоты теплоисточника  $\delta Q_{\text{вр}} - \delta Q > 0$  без всякой компенсации. Следовательно,  $\delta Q_{\text{вр}} - \delta Q = \delta W_{\text{вр}} - \delta W < 0$ .  
Откуда

$$\delta Q > \delta Q_{\text{вр}}, \quad (2.6.4)$$

$$\delta W > \delta W_{\text{вр}}. \quad (2.6.5)$$

Учитывая уравнение (2.4.3), получим:

$$d\eta > \frac{\delta Q_{\text{вр}}}{T}, \quad (2.6.6)$$

$$\eta_2 - \eta_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{вр}}}{T}. \quad (2.6.7)$$

Из уравнений (2.6.6) и (2.6.7) следует, что переход системы из одного состояния в другое, совершаемый адиабатически равновесно ( $\delta Q = T, d\eta = 0$ ), нельзя осуществить адиабатически неравновесно ( $\delta Q_{\text{вр}} = 0, d\eta > 0$ ), и наоборот. При этом в последнем случае энтропия системы возрастает. Утверждение о возрастании энтропии в адиабатически замкнутой системе при неравновесных процессах и есть второе начало термодинамики для неравновесных процессов. Оно характеризует энтропию как меру необратимости процессов в замкнутой системе. В связи с тем, что практически все естественные процессы - неравновесные, энтропия в замкнутых системах всегда возрастает. Это указывает при их протекании на направление естественных процессов: они проходят в направлении роста энтропии.

Основное уравнение и основное неравенство, выражающие первое и второе начала термодинамики для систем с переменным числом частиц, можно теперь записать в виде

$$Td\eta \geq dU + \sum_i^n A_i da_i - \sum_k^R \mu_k dN_k. \quad (2.6.8)$$

Уравнение (2.6.8) позволяет установить общие условия термодинамического равновесия, а с помощью этих условий в применении к той или иной конкретной термодинамической системе можно найти частные для данной системы условия ее равновесия.

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом, который использовал для этого применяемый в механике принцип виртуальных перемещений.<sup>1</sup>

При равновесном состоянии термодинамических систем все внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры (второе исходное положение термодинамики), поэтому если последние заданы, то для определения состояния системы не обязательно знать внутренние параметры. В случае неравновесного состояния внутренние параметры уже не являются функциями только внешних параметров и температуры — для определения состояния системы необходимы дополнительные независимые параметры. Неравновесную систему, таким образом, можно рассматривать как равновесную, но с большим числом параметров и соответствующих им обобщенных сил, стремящихся удержать систему в равновесии. Если выход системы из состояния равновесия рассматривать как результат виртуальных отклонений внутренних параметров от их равновесных значений, то, используя основное неравенство термодинамики, можно получить общие условия термодинамического равновесия. Рассмотрим некоторые примеры.

---

<sup>1</sup> Если состояние механической системы определяется координатами  $x_1, \dots, x_n$ , а все функциональные связи системы выражаются условиями

$$f_k(x_1, \dots, x_n) = 0 \quad (k = 1, \dots, n),$$

то перемещения  $\delta x_1, \dots, \delta x_n$ , допускаемые этими связями, называются виртуальными (возможными) перемещениями. Виртуальные перемещения удовлетворяют условиям:

$$\sum_i^n \frac{\partial f_k}{\partial q_i} \delta q_i = 0.$$

Иначе говоря, при равновесии сумма работ всех сил для любого виртуального перемещения системы равна нулю (принцип виртуальных перемещений).

*Изолированная система.* В этом случае  $U=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$ ,  $N=\text{const}$ . Неравенство (2.6.8) принимает вид:

$$d\eta > 0,$$

т.е. энтропия изолированной системы при неравновесных процессах возрастает. При прекращении этих процессов наступает устойчивое равновесие, а энтропия системы достигает максимума. Следовательно, общим условием устойчивого равновесия изолированной системы является максимальность ее энтропии. Очевидно, что при этом

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0 < 0,$$

где  $\eta_0$  – энтропия в равновесном состоянии.

*Изотермическая система при постоянном объеме.* Основное неравенство термодинамики в независимых переменных  $V$  и  $T$  выглядит так (см. уравнения 2.5.7-2.5.9, 2.5.27):

$$dF < -\eta dT - p dV_n + \sum_{k=1}^R \mu_k dN_k.$$

При  $T=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$ ,  $N=\text{const}$  получаем:

$$dF < 0.$$

Иначе говоря, в изотермической системе с постоянным объемом энергия Гельмгольца при неравновесных процессах убывает и имеет минимум при устойчивом равновесии. Общее условие устойчивого равновесия изотермической системы с постоянным объемом можно записать в виде:

$$\Delta F = F - F_0 > 0.$$

Аналогично можно получить и условия термодинамического равновесия для других условий изоляции системы:

- если  $\eta=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$ ,  $N=\text{const}$ , то  $\Delta U > 0$ ,  $U=U_{\min}$ ;
- если  $\eta=\text{const}$ ,  $p=\text{const}$ ,  $N=\text{const}$ , то  $\Delta H > 0$ ,  $H=H_{\min}$ ;
- если  $T=\text{const}$ ,  $p=\text{const}$ ,  $N=\text{const}$ , то  $\Delta G > 0$ ,  $G=G_{\min}$ .

В связи с тем, что термодинамические потенциалы  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  могут иметь несколько минимумов, а энтропия – несколько максимумов, состояния равновесия, соответствующие абсолютным значениям минимумов  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  и максимума  $\eta$ , называются *устойчивыми*. В других случаях состояния равновесия являются *неустойчивыми*.

(метастабильными). Примерами метастабильных состояний равновесия служат перегретая жидкость и пересыщенный пар.

Исходя из установленных выше общих условий равновесия термодинамических систем, можно получить следующие частные условия равновесия:

- *условие химического равновесия*: в равновесной гетерогенной системе химические потенциалы любого компонента должны быть одинаковыми для всех фаз, в которых этот компонент содержится;

- *условие теплового равновесия*: температура во всех частях равновесной системы должна быть одинаковой;

- *условие механического равновесия*: давление во всех частях равновесной системы, на которую не действуют иные силы, кроме равномерного внешнего давления, должно быть одинаковым.

В качестве примера рассмотрим условия равновесия изолированной двухфазной однокомпонентной системы вода – пар. Общее условие равновесия этой системы есть:

$$\delta\eta = \delta\eta' + \delta\eta'' = 0,$$

где  $\eta$  и  $\eta''$  - энтропии соответственно воды и пара. Подставляя в это выражение изменения энтропии каждой фазы, в соответствии с уравнением (2.5.36) и учитывая, что ее экстенсивные параметры подчинены следующим уравнениям связей:

$$U' + U'' = U = \text{const};$$

$$V' + V'' = V = \text{const};$$

$$N' + N'' = N = \text{const},$$

можно найти следующие частные условия фазового равновесия однокомпонентной системы:

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu''.$$

Если  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , то эти три условия можно записать в виде одного равенства химических потенциалов вещества в фазах:

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p) \quad (2.6.10)$$

Благодаря общим условиям равновесия термодинамических систем, внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в этой системе такие процессы, которые ослабляют это воздействие. Это положение было установлено Ле Шателье в 1884 г. чисто интуитивно. Обосновал же его Браун в 1887 г.,



поэтому оно было названо *принципом Ле Шателье-Брауна*. Значение этого принципа состоит в том, что он позволяет предсказать направление, в котором под влиянием внешнего воздействия изменится термодинамический процесс, протекающий в произвольной системе.

## 2.7. Основные положения неравновесной термодинамики

В последние десятилетия классическая термодинамика, рассматривающая идеальные равновесные условия, при изучении реальных процессов, происходящих в климатической системе Земли, в химических и биологических системах уступает место *неравновесной термодинамике* или *термодинамике необратимых процессов*. Если классическая термодинамика рассматривает, прежде всего, изменение величин (масса, объем, энтропия), то термодинамика необратимых процессов – скорость изменения этих величин. При этом многие количественные законы для равновесных систем, сформулированные в предыдущих параграфах этой главы, для неравновесных условий имеют форму неравенств, указывающих только направление протекания процессов. Совершенно иную роль при описании неравновесных процессов начинает играть время: если классическая динамика допускает движение как «вперед», так и «назад» (это и есть «обратимость»), то неравновесность приводит к «односторонности» времени, эволюции системы только в одном направлении. Действительно, если в сосуде с перегородкой налита морская вода с разной соленостью (химическим потенциалом) и эта перегородка будет убрана, то в результате диффузии соленость в сосуде станет одинаковой и обратного разделения химических потенциалов морской воды не произойдет. Тем не менее, на протяжении долгого времени такие явления *исключались физиками из фундаментального описания*. Считалось, что все процессы с ориентированным временем обусловлены неудачным выбором начальных условий [Пригожин, 1985].

Ранее мы уже сформулировали начала термодинамики для равновесных процессов. Предположим теперь, что время приспособления системы к равновесному состоянию (релаксации) уменьшается при уменьшении ее размеров [Каменкович, 1973]. Разобьем рассматриваемую систему на совокупность малых частиц таким образом, чтобы их размер был много больше размера молекул, а время релаксации каждой из них было много меньше характерного временного масштаба изучаемого процесса. При этом каждая из частиц

в любой момент времени будет находиться в состоянии термодинамического равновесия и, следовательно, для нее справедливы все формулы равновесной термодинамики, изложенные в параграфах 2.1-2.6.

Под энтропией неравновесной системы будем понимать сумму энтропий всех равновесных частиц, на которые разбита исходная система. В силу экстенсивности энтропии равновесной системы дальнейшее разбиение равновесных частиц не повлечет изменения общей энтропии системы. Для конечного объема  $V$  жидкости энтропия  $\eta$  в момент времени  $t$  определяется как

$$\eta(t) = \int_V \rho(r, t) \cdot \eta_m(r, t) dV, \quad (2.7.1)$$

где  $r$  – координаты точки внутри объема,  $\eta_m(r, t)$  – удельная энтропия, зависящая от удельной внутренней энергии  $\varepsilon_m(r, t)$ , плотности  $\rho(r, t)$  и солёности  $S(r, t)$ . Аналогично мы можем определить для конечного объема и другие экстенсивные термодинамические параметры (количество тепла, солей и т.д.) и предполагать справедливость в каждой точке океана в любой момент времени соотношения Гиббса (2.5.37) для удельных величин. Описанное выше приближение называют *приближением локального термодинамического равновесия* [Каменкович, 1973]. Оно справедливо лишь для систем с не очень большими градиентами основных параметров при отсутствии фазовых переходов. В существенно неравновесных условиях, где проявляются нелинейные свойства системы, требуется иной подход. Поэтому описание неравновесных процессов может вестись в линейном приближении с использованием принципа локального термодинамического равновесия и в более общем нелинейном виде.

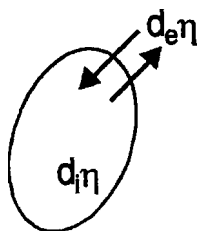


Рис. 2.7.1. Изменение энтропии произвольной системы

Рассмотрим вслед за И. Пригожиным, сформулировавшим в 1945 г. расширенный вариант второго начала термодинамики [Пригожин, 1985], изменение энтропии  $d\eta$  произвольной системы за интервал времени  $dt$  (рис.2.7.1). Его можно разбить на сумму двух вкладов:

$$d\eta = d_e\eta + d_i\eta. \quad (2.7.2)$$

Здесь  $d_e\eta$  – поток энтропии, обусловленный обменом энергией и

веществом с окружающей средой,  $d_i\eta$  – производство энтропии внутри системы за счет необратимых процессов (диффузии, теплопроводности, химических реакций). Из второго закона термодинамики следует, что производство энтропии  $d_i\eta \geq 0$  (знак равенства соответствует равновесию). Но тогда для изолированной системы ( $d_e\eta = 0$ ) из выражения (2.7.2) получаем:

$$d\eta = d_i\eta \geq 0. \quad (2.7.3)$$

Таким образом, открытые системы отличаются от изолированных наличием в выражении для изменения энтропии члена, соответствующего обмену. В отличие от величины  $d_i\eta$ , которая никогда не бывает отрицательной, приток энтропии  $d_e\eta$  не имеет определенного знака. Например, при условии достижения системой стационарного состояния, при котором  $d\eta=0$ , положительное производство энтропии внутри системы обеспечивается равенством:

$$d_i\eta = -d_e\eta > 0. \quad (2.7.4)$$

Из соотношения (2.7.4) следует, что для поддержания стационарного неравновесного состояния необходимо непрерывное поступление отрицательного потока энтропии («негэнтропии») извне. В случае открытой системы должен существовать тепло- и массообмен с окружающей средой, в случае закрытой системы без обмена веществом для выполнения неравенства  $d_e\eta < 0$  необходимо поступление энергии из системы во внешнюю среду. При этом в окружающем пространстве, откуда поступает поток отрицательной энтропии, значение  $\eta$  будет возрастать. Климатическая система Земли обладает практически неисчерпаемым запасом (хотя и не бесконечным) негэнтропии благодаря энергии Солнца, энтропия которого растет пренебрежимо медленно [Сеидов, 1990].

Если мы рассматриваем систему в приближении локального термодинамического равновесия, то скорость производства энтропии

$\sigma = \frac{d_i\eta}{dt}$  внутри ее можно представить в виде [Николис, Пригожин, 1979]:

$$\sigma = \frac{d_i\eta}{dt} = \sum_j X_j J_j, \quad (2.7.5)$$

где  $J_j$  – скорости различных необратимых процессов (тепловых потоков, диффузии соли, химических реакций и т.д.),  $X_j$  – соответствующие термодинамические силы. Это выражение – основная формула термодинамики необратимых процессов. Его можно получить и из соотношения Гиббса (2.5.37) в окрестности положения равновесия. Если под системой понимать некоторый объем содержащей соль несжимаемой жидкости и ввести понятие плотности потока тепла  $\vec{q}$  и плотности потока диффузии соли  $\vec{I}$  по нормали к поверхности системы на рис. 2.7.1, то количество тепла  $dQ$  и количество соли  $dS$ , подводимое к системе, можно выразить так:

$$dQ = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{q} dt, \quad (2.7.6)$$

$$dS = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{I} dt, \quad (2.7.7)$$

а уравнение баланса энтропии системы примет вид [Кильматов, 1987]:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{q} + \frac{\mu}{T} \operatorname{div} \vec{I} + \rho \frac{\operatorname{Dis}}{T}, \quad (2.7.8)$$

где  $\operatorname{Dis}$  – обозначение диссипации механической энергии системы во внутреннюю за счет вязкого трения. Для приведения уравнения (2.7.8) к виду (2.7.2) необходимо воспользоваться тождеством:

$$A \operatorname{div} \vec{B} = \operatorname{div}(AB) - \vec{B} \operatorname{grad} A. \quad (2.7.9)$$

Тогда уравнение баланса энтропии будет иметь вид:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = -\operatorname{div} \left( \frac{\vec{q} - \mu \vec{I}}{T} \right) + \left( \vec{q} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \vec{I} \cdot \operatorname{grad} \frac{\mu}{T} + \rho \frac{\operatorname{Dis}}{T} \right), \quad (2.7.10)$$

где первый член в правой части – поток энтропии  $\frac{d_e \eta}{dt}$ , а второй член в круглых скобках представляет скорость производства энтропии  $\rho \sigma = \rho \cdot \frac{d_i \eta}{dt}$ . Следовательно, формула (2.7.5) для системы, соответствующей раствору соли, может быть записана в виде:

$$\sigma = \bar{q} \cdot \bar{X}_T + \bar{I} \cdot X_S + \tau_{ij} X_{ij} \quad (2.7.11)$$

Здесь диссипация в тепло выражена через тензор вязких напряжений  $\tau_{ij}$ . В качестве термодинамических сил в этом выражении выступают два вектора:

$$\bar{X}_T = \text{grad} \frac{1}{T}, \quad (2.7.12)$$

определяющий перенос тепла за счет неравномерного распределения температуры по пространству,

$$\bar{X}_S = -\text{grad} \frac{\mu}{T}, \quad (2.7.13)$$

определяющий диффузию соли, а также сила диссипации механической энергии в несжимаемой жидкости за счет вязкости:

$$X_{ij} = \frac{e_{ij}}{T}, \quad (2.7.14)$$

где тензор скоростей деформации  $e_{ij}$  определяется сдвигом компонентов вектора скорости [Бреховских, Гончаров, 1982]:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (2.7.15)$$

Если рассматриваемая нами система находится в термодинамическом равновесии, то производство энтропии  $\sigma$  равно нулю, причем одновременно обращаются в нуль все потоки и силы в выражении (2.7.5):

$$J_i = 0, \quad X_i = 0. \quad (2.7.16)$$

Вблизи положения равновесия между потоками и силами существуют линейные соотношения. Например, Фурье установил эмпирически, что поток тепла пропорционален градиенту температуры, а закон Фика гласит, что диффузия примеси пропорциональна градиенту ее концентрации. На основании этих соотношений Онсагер в 1931 г. предположил, что скорости необратимых процессов  $J_i$  записываются в виде [Пригожин, 1985].

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (2.7.17)$$

Коэффициенты линейной связи  $L_{ij}$  со смешанными индексами описывают перекрестные эффекты, например, явление переноса тепла вследствие градиента солености или диффузию соли при существовании только градиента температуры. В этом случае коэффициенты с одинаковыми индексами определяют теплопроводность, диффузию соли и вязкость в неравновесной системе. Конкретный вид зависимости  $L_{ij}$  как функции температуры, солености и давления может быть достаточно сложным, но сами коэффициенты в линейном приближении уже не зависят от величины сил  $X_i$ . Подробнее вид коэффициентов в применении к явлениям переноса тепла и соли можно найти в работах [Gregg, 1984; Кильматов, 1987].

В линейной термодинамике необратимых процессов выделяются два результата, которые дополняют выражения (2.7.5) и (2.7.17). Первый из них – так называемое *соотношение взаимности*, полученное в 1931 г. Онсагером. Оно утверждает, что в выражении (2.7.17) коэффициенты связи  $L_{ij}$  попарно равны независимо от выбранной молекулярной модели и преобразования системы координат:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (2.7.18)$$

Если рассмотреть простейший случай одномерной теплопроводности и диффузии соли, то уравнения (2.7.17) для потока тепла и солей будут иметь вид [Кильматов, 1987]:

$$q = L_{11}X_T + L_{12}X_S; \quad I = L_{21}X_T + L_{22}X_S. \quad (2.7.19)$$

Исходя из соотношения взаимности (2.7.18)  $L_{21}=L_{12}$ , тогда производство энтропии системы составит:

$$q = q \cdot X_T + I \cdot X_S = L_{11}X_T^2 + 2L_{21}X_TX_S + L_{22}X_S^2. \quad (2.7.20)$$

Предположим теперь, что в рассматриваемой системе заданы граничные условия, определяющие только одну из термодинамических сил, например, градиент температуры  $X_T$  между двумя сосудами, соединенными мембраной (величина  $X_S$  при этом не исчезает, а остается переменной). Тогда система будет стремиться к стационарному неравновесному состоянию, при котором будет продолжаться перенос тепла за счет разности температур, а перенос вещества прекращается.

Отсюда следует, что в стационарном состоянии  $I = 0$ . Продифференцируем величину производства энтропии  $\sigma$  в виде (2.7.20) по переменной  $X_s$  при постоянной термодинамической силе  $X_T$  и неизменных во времени коэффициентах  $L_{ij}$  с учетом второго выражения в (2.7.19):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_s} = 2(L_{21}X_T + L_{22}X_s) = 2I = 0. \quad (2.7.21)$$

Отсюда следует, что обращение в нуль потока массы соли (в более общем случае – потока вещества) эквивалентно условию экстремума (минимума) производства энтропии. Теорему о *минимуме производства энтропии* для линейных неравновесных процессов впервые доказал в 1945 г. И.Пригожин. Она выражает свойство «инерции» неравновесных систем: если заданные граничные условия мешают системе достичь термодинамического равновесия (т.е. нулевого производства энтропии), то она переходит в состояние «наименьшей диссипации» [Пригожин, 1985]. Принцип минимума  $\sigma$ , помимо линейности и постоянства во времени коэффициентов  $L_{ij}$ , предусматривает отсутствие в уравнениях переноса адвективных членов, что резко сужает возможности его применения в гидрометеорологических задачах.

Любая реальная термодинамическая система, находящаяся в стационарном неравновесном состоянии, испытывает возмущения различных типов: внешние воздействия за счет изменения условий окружающей среды, случайное внутреннее тепловое движение частиц и т.д. В результате система непрерывно отклоняется от стационарного положения. Выполнение теоремы о минимуме производства энтропии в линейном приближении означает, что любые малые возмущения вблизи положения равновесия будут затухать, а само состояние будет асимптотически устойчивым:

$$\sigma = \frac{d_i \eta}{dt} \leq 0. \quad (2.7.22)$$

Выражение (2.7.22) часто называют *универсальным критерием эволюции* системы [Пригожин, 1985].

Для нелинейных систем, находящихся вдали от положения равновесия, критерий эволюции (2.7.22) неприменим. В наиболее общем случае эволюция термодинамической системы к стационарному состоянию может быть описана неравенством [Николис, Пригожин, 1979]:

$$\sigma' \leq 0, \quad (2.7.23)$$

при этом:

$$\sigma' = \frac{d\eta}{dt} = \sum_j J_j dX_j + \sum_j X_j dJ_j, \quad (2.7.24)$$

где  $J_j$  – термодинамические потоки,  $X_j$  – термодинамические силы. В линейной области соотношение (2.7.23) переходит в (2.7.5) и выполняется критерий эволюции (2.7.22). В нелинейной области величина  $\sigma'$  не всегда принимает минимальные значения в стационарном состоянии и выражение (2.7.22) принимает вид:

$$\sigma' \geq 0. \quad (2.7.25)$$

Пригожин установил, что чем выше степень нелинейности системы, тем большее значение приобретает теплоота диссипации внутри системы. Она может увеличивать температуру системы, приводить к возникновению теплового излучения через границы системы во внешние области, а также образовывать стабильные пространственные или временные структуры. Эти упорядоченные структуры Пригожин назвал «диссипативными», поскольку они возникают за счет диссипации энергии внутри системы вдали от положения равновесия при достижении параметрами системы некоторого критического значения. Примеры диссипативных структур в гидрометеорологии – синоптические вихри атмосферы и океана, конвективные ячейки Бенара, произвольные колебания интенсивности крупномасштабной циркуляции океана и др.

Возникновение диссипативных структур нарушает простой вид зависимостей состояния системы от некоторых определяющих внутренних и внешних параметров. Пусть вблизи состояния равновесия решения уравнения, описывающего поведение системы (например, поток тепла между двумя бассейнами) в зависимости от некоторого характеристического параметра  $\lambda$ , единственно. Пример такой зависимости показан на рис.2.7.2 [Пригожин, 1985], ее обычно называют *термодинамической ветвью*.

При возрастании  $\lambda$ , начиная с некоторого критического значения  $\lambda_{кр}$ , единственность решения может уступить место множественным решениям, происходит «ветвление» решений или *бифуркация*.

Любое описание системы, испытывающей ветвления, включает вероятностный элемент в решении. В окрестностях точек бифуркации



существенную роль начинают играть малые возмущения (флуктуации) исходных параметров, и «именно они выбирают ветвь, которой будет следовать система» [Пригожин, 1985]. Математическая теория бифуркаций и устойчивости в сильно нелинейных термодинамических системах весьма сложна, она изложена в уже упоминавшихся работах Пригожина. Примеры некоторых океанологических процессов, описываемых в рамках неравновесной термодинамики, можно найти в работе [Сеидов, 1990].

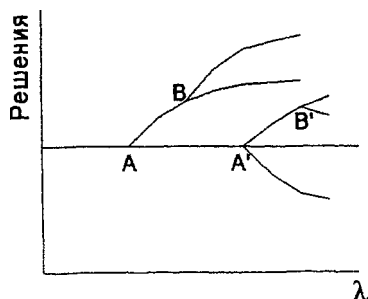


Рис. 2.7.2. Пример термодинамической ветви с бифуркациями:  $A$  и  $A'$  – точки первичных бифуркаций;  $B$  и  $B'$  – точки вторичных бифуркаций [Пригожин, 1985].

### ГЛАВА 3. РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА МОРСКОЙ ВОДЫ

Морская вода представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из молекул воды, различных солей, растворенных газов, органических веществ и других составляющих. В среднем в Мировом океане на молекулы воды приходится около 96,5% всей массы морской воды, на растворенные соли – приблизительно 3,5%. Количество других компонентов пренебрежимо мало. Несмотря на небольшой процент солей в морской воде, их влияние на некоторые ее свойства значительно.

Впервые солевой состав морской воды был определен датским химиком Форшхимером в 60-х годах XIX в. Затем тщательные исследования солевого состава были осуществлены Дитмаром, проанализировавшим 77 проб морской воды, собранные в различных областях Мирового океана во время плавания «Челенджера» в 1878-1882 г.г. Позднее солевой состав исследовался такими учеными как Калкин, Кокс и др.

Исследования показали, что в морской воде растворены все элементы, встречающиеся на Земле. При этом отмечено, что 99,9% всех растворенных веществ составляют первые 20 элементов таблицы Менделеева, причем большинство солей растворены в морской воде в форме ионов (анионов и катионов) (табл. 3.1). Незначительная часть солей находится в морской воде в форме коллоидов и суспензий.

Таблица 3.1  
Ионный состав морской воды при содержании солей 35 г·кг<sup>-1</sup>

Катионы		Анионы	
Название	г·кг <sup>-1</sup>	Название	г·кг <sup>-1</sup>
Натрий (Na <sup>+</sup> )	10,7638	Хлоридные (Cl <sup>-</sup> )	19,3534
Магний (Mg <sup>2+</sup> )	1,2970	Сульфатные (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2,7007
Кальций (Ca <sup>2+</sup> )	0,4080	Бромидные (Br <sup>-</sup> )	0,0659
Калий (K <sup>+</sup> )	0,3875	Фторидные (F <sup>-</sup> )	0,0013
Стронций (Sr <sup>2+</sup> )	0,0136	Борная кислота (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0,0265
		Гидрокарбонатные (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,1427

В количественном отношении катионов несколько больше анионов, что обуславливает слабую щелочную реакцию морской воды (pH=8,10÷8,20). Если из указанных в табл.3.1 ионов образовать соли, то состав морской воды в форме солей будет следующим (табл.3.2).

Таблица 3.2

Основные компоненты морской воды в форме солей  
(на м<sup>3</sup> морской воды с содержанием солей 35 г·кг<sup>-1</sup> и  
температурой 20°C)

Название солей	Количество, кг
NaCl	28,014
MgCl <sub>2</sub>	3,812
MgSO <sub>4</sub>	1,752
CaSO <sub>4</sub>	1,283
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,816
CaCO <sub>3</sub>	0,122
KBr	0,101
SrSO <sub>4</sub>	0,028
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	0,028

Замечательной особенностью солевого состава морской воды открытых частей океанов является то, что относительная доля растворенных компонентов в ней приблизительно постоянна. Практически во всем Мировом океане отношения Na/Cl, K/Cl, SO<sub>4</sub>/Cl и Br/Cl являются константами. Небольшие отклонения могут встречаться в отношениях Mg/Cl, Sr/Cl, HCO<sub>3</sub>/Cl, F/Cl, а для глубинных вод и в отношении Ca/Cl. Отметим, что в замкнутых (Каспийское море) и полужамкнутых водоемах (Балтийское море), в устьевых зонах рек, а также при замерзании морской воды локальная изменчивость этих отношений может быть значительной. Учитывая, что на эти районы приходится лишь небольшая площадь Мирового океана, мы в предлагаемом пособии будем рассматривать только морскую воду открытых частей океанов.

Постоянство отношений основных компонентов солевого состава позволяет определить общую соленость и состав морской воды, измерив лишь один из компонентов растворенных веществ, например, Cl.

Таким образом, учитывая постоянство солевого состава и то, что соли растворены в морской воде в форме ионов в небольшом количестве, морскую воду можно представить как двухкомпонентную (бинарную) систему: растворитель – вода и одно растворенное вещество (компонент) – морская соль [Eckart, 1958; Fofonoff, 1962].

### 3.1. Основные термодинамические соотношения для морской воды как двухкомпонентной системы

Второй закон термодинамики для обратимых процессов, совершаемых в R-компонентной системе, находящейся под действием только внешнего давления, выглядит следующим образом (см. раздел 2.5):

$$dU = Td\eta - pdV + \sum_{i=1}^R \mu_i dN_i, \quad (3.1.1)$$

где  $U$  – внутренняя энергия;  $T$  – термодинамическая температура;  $\eta$  – энтропия;  $p$  – давление;  $V$  – объем;  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента массой  $N_i$ .

Прежде, чем применить уравнение (3.1.1) к термодинамической системе – морской воде, преобразуем его для единичной массы, введя интенсивные величины:

$$\varepsilon = \frac{U}{M} \text{ - удельная внутренняя энергия;}$$

$$\eta^* = \frac{\eta}{M} \text{ - удельная энтропия;}$$

$$v = \frac{V}{M} \text{ - удельный объем;}$$

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_1 m_i} = \frac{m_i}{M} \text{ - массовая доля } i\text{-го компонента,}$$

где  $M$  – масса системы.

Подставляя их в (3.1.1), получим:

$$d\varepsilon = Td\eta^* - pdv + \sum_{i=1}^R \mu_i dx_i. \quad (3.1.2)$$

Так как морская вода состоит, в основном, из чистой воды и ионов солей, уравнение (3.1.2) преобразуется к виду:

$$d\varepsilon = Td\eta^* - pdv + \mu_w dx_w + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i, \quad (3.1.3)$$

где  $\mu_w$  – химический потенциал чистой воды;  $x_w$  – массовая доля чистой воды;  $n$  – количество основных ионов;  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го иона, а  $x_i$  – его массовая доля.

Предполагая постоянство отношений растворимых ионов, мы можем написать:

$$x_i = \lambda_i S, \quad (3.1.4)$$

где  $S$  – общее количество солей (так называемая соленость, определение которой дается в разделе 3.2);  $\lambda_i$  – отношение массы  $i$ -го иона к общей массе растворимых солей.

Подставляя (3.1.4) в (3.1.3), получим:

$$\begin{aligned} d\varepsilon &= Td\eta^* - pdv + \mu_w dx_w + \sum_{i=1}^n \mu_i \lambda_i dS = \\ &= Td\eta^* - pdv + \mu_w dx_w + \mu_S dS, \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

где  $\mu_S = \sum_{i=1}^n \lambda_i \mu_i$  – химический потенциал растворимых в морской воде солей.

Введя обозначение для разности химических потенциалов:

$$\mu = \mu_S - \mu_w, \quad (3.1.6)$$

и затем подставив (3.1.5) вместо  $\mu_S$  величину  $\mu + \mu_S$ , получим:

$$d\varepsilon = Td\eta^* - pdv + \mu_w (dx_w + dS) + \mu dS. \quad (3.1.7)$$

Выражение  $dx_w + dS$  равно нулю в соответствии с условием сохранения масс ( $M = m_w + m_S = \text{const}$ ):

$$\begin{aligned} dx_w + dS &= d(x_w + S) = d\left(\frac{m_w}{m_w + m_S} + \frac{m_S}{m_w + m_S}\right) = \\ &= d\left(\frac{m_w + m_S}{M}\right) = d(1) = 0. \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Отсюда получаем окончательный вид основного уравнения термодинамики для морской воды как двухкомпонентной системы (вода и морская соль):

$$d\varepsilon = Td\eta^* - pdv + \mu dS, \quad (3.1.9)$$

где  $\mu = \frac{\partial \varepsilon}{\partial S}$  - химический потенциал морской воды.

Соответствующие уравнения для других удельных термодинамических потенциалов (свободной энергии  $f = \frac{F}{M}$ , потенциала Гиббса  $g^* = \frac{G}{M}$  и энтальпии  $h = \frac{H}{M}$ ) в морской воде запишутся в следующем виде:

$$df = -\eta^* dT - p dv + \mu dS; \quad (3.1.10)$$

$$dg^* = -\eta^* dT + v dp + \mu dS; \quad (3.1.11)$$

$$dh = T d\eta^* + v dp + \mu dS. \quad (3.1.12)$$

Из уравнений (3.1.9) – (3.1.12) можно получить выражение для химического потенциала морской воды, выраженное через характеристические функции:

$$\mu = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)_{\eta^*, v} = \left( \frac{\partial f}{\partial S} \right)_{T, v} = \left( \frac{\partial g^*}{\partial S} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial h}{\partial S} \right)_{\eta^*, p}. \quad (3.1.13)$$

Четыре соотношения Максвелла для однокомпонентной системы (2.5.6), (2.5.11), (2.5.15) и (2.5.20) оказываются справедливыми и для двухкомпонентной системы; в этом случае к ним надо приписать индекс «S» у круглых скобок. Эти соотношения можно дополнить еще несколькими выражениями, включающими соленость и химический потенциал. Для этого можно воспользоваться приемами, аналогичными описанным в разделе 2.5. В качестве примера возьмем внутреннюю энергию  $\varepsilon$  в переменных  $\eta^*$ ,  $v$  и  $S$ , т.е.  $\varepsilon = \varepsilon(\eta^*, v, S)$ . Ее полный дифференциал равен:

$$d\varepsilon = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta^*} \right)_{v, S} d\eta^* + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_{\eta^*, S} dv + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)_{\eta^*, v} dS. \quad (3.1.14)$$

Сравнивая уравнения (3.1.14) с (3.1.9), получим:

$$T = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta^*} \right)_{v, S}, \quad p = - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_{\eta^*, S}, \quad \mu = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)_{\eta^*, v} \quad (3.1.15)$$

Дифференцируя первую формулу в (3.1.15) по солёности, а последнюю по энтропии, имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\eta^*,v} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \eta^*}\right)_{v,S}. \quad (3.1.16)$$

Аналогично можно получить и другие соотношения Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\eta^*,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \eta^*}\right)_{p,S}; \quad (3.1.17)$$

$$-\left(\frac{\partial \eta^*}{\partial S}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,S}; \quad (3.1.18)$$

$$-\left(\frac{\partial \eta^*}{\partial S}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{v,S}; \quad (3.1.19)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{\eta^*,v} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{\eta^*,S}; \quad (3.1.20)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{T,S}; \quad (3.1.21)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,p}; \quad (3.1.22)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_{\eta^*,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\eta^*,S}. \quad (3.1.23)$$

Приведенные выше соотношения позволяют получить ряд производных второго и более высоких порядков, выражающих дополнительные зависимости между термодинамическими параметрами.

Для двухкомпонентной морской воды обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема (2.5.37) выглядит так:

$$\eta^* dT - v dp + x_w d\mu_w + S d\mu_S = 0. \quad (3.1.24)$$

Подставляя в (3.1.24) вместо  $\mu_S$  величину  $\mu + \mu_w$  из (3.1.6), получим:

$$\eta^* dT - v dp + (x_w + S) d\mu_w + S d\mu = 0. \quad (3.1.25)$$

Учитывая, что  $x_w + S = 1$  (см. 3.1.8), получим соотношение Гиббса-Дюгема в виде:

$$d\mu_w = -\eta^* dT + v dp - S d\mu. \quad (3.1.26)$$

При изучении термодинамических свойств растворов, таких как морская вода, очень часто применяется понятие парциальных молярных величин. Пусть  $\phi$  является какой-нибудь экстенсивной функцией термодинамической системы (внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и др.), зависящей от температуры  $T$ , давления  $p$  и количества молей нескольких компонентов. Тогда ее полный дифференциал равен:

$$d\phi = \left( \frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial \phi}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^R \left( \frac{\partial \phi}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} dn_i. \quad (3.1.27)$$

Для заданных  $T$  и  $p$  мы имеем:

$$d\phi = \left( \frac{\partial \phi}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_j \neq 1} dn_1 + \left( \frac{\partial \phi}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_j \neq 2} dn_2 + \dots \quad (3.1.28)$$

Величина, заданная в форме:

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} = \bar{\phi}_i, \quad (3.1.29)$$

называется *парциальной (молярной) функцией  $i$ -компоненты*. Отметим, что парциальные величины относятся к интенсивным параметрам.

Подставляя (3.1.29) в (3.1.28), получим:

$$d\phi = \bar{\phi}_1 dn_1 + \bar{\phi}_2 dn_2 + \dots \quad (3.1.30)$$

Если использовать теорему Эйлера об однородных функциях (см. раздел 2.5), то можно записать

$$\phi = n_1 \bar{\phi}_1 + n_2 \bar{\phi}_2 + \dots \quad (3.1.31)$$

Это уравнение можно использовать для определения зависимости любой термодинамической функции  $\phi$  системы от количества каждого компонента, из которых она состоит.

Продифференцировав уравнение (3.1.31), и учитывая выражение (3.1.30), получим:



$$n_1 d\bar{\varphi}_1 + n_2 d\bar{\varphi}_2 + \dots = 0. \quad (3.1.32)$$

Если принять число молей одного компонента, например  $n_2$ , за основную переменную, мы с помощью дифференцирования уравнения (3.1.32) можем получить еще одну форму уравнения Гиббса-Дюгема:

$$n_1 \frac{\partial \bar{\varphi}_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \bar{\varphi}_2}{\partial n_2} + \dots = 0. \quad (3.1.33)$$

Для удельных термодинамических функций морской воды, выраженных обобщающей функцией  $\varphi^*$  ( $\varphi^* = \varphi/M$ ), вместо уравнений (3.1.31), (3.1.32) и (3.1.33) имеем:

$$\varphi^* = (1-S)\bar{\varphi}_w^* + S\bar{\varphi}_s^*; \quad (3.1.34)$$

$$(1-S)d\bar{\varphi}_w^* + Sd\bar{\varphi}_s^* = 0; \quad (3.1.35)$$

$$(1-S)\frac{\partial \bar{\varphi}_s^*}{\partial S} + S\frac{\partial \bar{\varphi}_s^*}{\partial S} = 0, \quad (3.1.36)$$

где  $\bar{\varphi}_w^*$  и  $\bar{\varphi}_s^*$  - парциальные (удельные) функции воды и солей в морской воде соответственно. Из уравнения (3.1.36) следует, что если при постоянной температуре и постоянном давлении термодинамическая функция чистой воды возрастает, то эта же функция морской соли должна уменьшаться.

Дифференцируя формулу (3.1.34) по солёности и принимая во внимание уравнение (3.1.36), получаем:

$$\frac{\partial \varphi^*}{\partial S} = \bar{\varphi}_s^* - \bar{\varphi}_w^*. \quad (3.1.37)$$

Наконец, из формул (3.1.34) и (3.1.37), получаем:

$$\bar{\varphi}_w^* = \varphi^* - S\frac{\partial \varphi^*}{\partial S}; \quad (3.1.38)$$

$$\bar{\varphi}_s^* = \varphi^* + (1-S)\frac{\partial \varphi^*}{\partial S}. \quad (3.1.39)$$

### 3.2. Параметры состояния морской воды. Температура. Давление. Соленость

Морская вода, как всякая термодинамическая система, характеризуется некоторыми физическими величинами, определяющими макроскопические свойства системы. Эти величины называются параметрами состояния. Для морской воды основными параметрами состояния являются масса, объем, давление, температура и соленость.<sup>1</sup> При этом только объем относится к внешним параметрам системы, остальные – ее внутренние параметры.

**Температура.** Температурой называется физическая величина, характеризующая интенсивность теплового движения молекул системы. Измерение температуры производится только косвенным путем, основываясь на зависимости от температуры таких физических свойств тел, которые поддаются непосредственному измерению. Применяемые для этого тела называются термодинамическими, а устанавливаемые с их помощью шкалы температуры – эмпирическими. Основной недостаток эмпирических шкал температуры состоит в их зависимости от особенностей применяемых термометрических веществ. В качестве исходных значений, служащих при построении шкалы температуры для установления начала отсчета температуры и единицы ее измерения – градуса, могут применяться температуры перехода химически чистых веществ из одного агрегатного состояния в другое, например, температуры плавления льда ( $T_0$ ) и кипения воды ( $T_K$ ) при нормальном атмосферном давлении.

Температура в океанологии измеряется в градусах стоградусной шкалы Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ,  $T_0=0^{\circ}\text{C}$ ,  $T_K=100^{\circ}\text{C}$ ). При этом различают температуру *in situ*, обозначаемую буквой  $T$ , и потенциальную температуру  $\theta$ . Под температурой *in situ* (с латыни – “в данном месте”) подразумевается температура, измеренная термометром в определенной точке моря.

**Потенциальная температура** – это температура частицы воды, адиабатически приведенная к нормальному атмосферному давлению (см. раздел 3. ).

При некоторых расчетах применяется температура в единицах абсолютной (термодинамической) шкалы Кельвина ( $\text{K}$ ). Градусы шкалы

---

<sup>1</sup> Отметим, что, помимо названных параметров состояния, существуют и другие, например, внутренняя энергия, энтропия, вязкость и др. Однако в океанологических исследованиях используются они значительно реже. Некоторые из них будут рассмотрены в последующих параграфах.

Кельвина равны градусам шкалы Цельсия ( $1^{\circ}\text{C}=1\text{K}$ ), но исчисляются они от абсолютного нуля, равного  $-273,15^{\circ}\text{C}$ , т.е. абсолютная температура равна  $T_{\text{K}}=T_{\text{C}}+273,15$ .

Второе начало термодинамики устанавливает, что абсолютная шкала температур не зависит ни от выбранного вещества, ни от любого термодинамического параметра.

В некоторых странах продолжает употребляться температурная шкала Фаренгейта ( $F$ ,  $T_0=32F$ ,  $T_{\text{K}}=212F$ ). Температура в единицах шкалы Фаренгейта связана с температурой стоградусной шкалы следующим образом:

$$T_{\text{F}} = T_{\text{C}} \cdot \frac{9}{5} + 32, \quad (3.2.1)$$

$$T_{\text{C}} = \frac{5}{9} \cdot (T_{\text{F}} - 32) \quad (3.2.2)$$

При точных расчетах океанографических величин, зависящих от температуры, важно знать, какая шкала температуры использовалась. Большинство современных формул основано на Международной практической температурной шкале 1968 г. (МІТТШ-68).

В настоящее время в практику океанологических измерений вводится новая Международная шкала температуры 1990 г. (МШТ-90). Формула перерасчета температуры из МШТ-90 в МІТТШ-68 имеет следующий вид:

$$T_{68} = 1.0024 \cdot T_{90}.$$

В заключении отметим, что, в принципе, температуру можно определить и не проводя ее непосредственных измерений. Для этого можно использовать соответствующие производные внутренней энергии и энтальпии морской воды:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right)_{V,S} = \left( \frac{\partial H}{\partial \eta} \right)_{P,S}. \quad (3.2.3)$$

Температура относится к интенсивным параметрам, т.е. к параметрам не зависящим от массы.

**Давление.** Давлением называется физическая величина  $p$ , равная пределу отношения численного значения  $\Delta F_n$  нормальной силы, действующей на участке поверхности тела площадью  $\Delta S$ , к величине этой поверхности при  $\Delta S$ , стремящейся к нулю:

$$p = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F_n}{\Delta S} = \frac{dF_n}{dS}.$$

В Международной системе единиц СИ за единицу давления принят паскаль (Па):

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Однако в океанологии до сих пор применяется и другая единица давления – бар (децибар). Это объясняется тем, что изменение давления на 1 дбар соответствует изменению глубины приблизительно на 1 м, что позволяет глубину в метрах иногда заменять давлением в дбарах. Чтобы показать это, рассмотрим давление столба воды плотностью  $\rho$  и единичной площадью. Определим, какой должна быть его высота  $\Delta z$ , чтобы давление  $\Delta p$  на его нижнем основании была равна 1 дбар =  $10^4$  Па:

$$\Delta p = g \rho \Delta z = 10^4,$$

где  $g$  – ускорение силы тяжести,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$ .

Приняв  $g = 9,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ ,  $\rho = 1030 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  (средняя плотность морской воды), получаем

$$\Delta z = \frac{\Delta p}{g \rho} = \frac{10^4}{9,8 \cdot 1030} = 0,9907 \text{ м} \approx 1 \text{ м}.$$

Однако в ряде случаев требуется точная зависимость между давлением и глубиной. Процедура определения этой зависимости будет дана в разделе 3.4.

**Соленость.** Как уже отмечалось выше, отличительным свойством морской воды является ее соленость. Под *истинной соленостью* понимается отношение массы растворенного твердого вещества в морской воде к ее массе. Это определение солености было принято в начале этого века Международным Советом по Исследованию Морей. Измеряется соленость в граммах этого вещества, растворенного в килограмме воды (‰). Из-за сложности состава морской воды невозможно прямым химическим анализом определить полное количество соли, растворенное в пробе морской воды. Поэтому под соленостью понимают величину, измеряемую либо по содержанию одного из компонентов солевого состава (метод Кнудсена), либо по электропроводимости морской воды. В результате возникли различные шкалы солености, основанные на различных принципах.

Метод Кнудсена основан на постоянстве солевого состава морской воды. В этом методе соленость (‰) определяется по хлорности морской

воды, представляющей собой сумму ионов хлора, брома и йода и полученную стандартным аргентометрическим методом титрования на хлор. Соотношение между соленостью и хлористостью для океанских вод выражается эмпирической формулой:

$$S \text{ ‰} = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl ‰} . \quad (3.2.4)$$

Эта формула была получена в 1901 г. Кнудсееном. Она справедлива для диапазона солености морских вод от 2,69 до 40,18‰. Отметим, что для замкнутых морей (Каспийское, Аральское), а также внутриматериковых морей (Балтийское, Черное, Азовское) соотношения между соленостью и хлористостью отличаются от (3.2.4) [Millerо, Kremling, 1976; Скороход, Цыцарин, 1985].

Наличие в (3.2.4) свободного члена приводит к тому, что соленость оказывается величиной неаддитивной. В то же время известно, что соленость величина консервативная, подчиняющаяся линейному закону смешения. Для устранения этого противоречия в 1962 г. группой экспертов при ЮНЕСКО была предложена следующая формула:

$$S \text{ ‰} = 1,80655 \text{ Cl ‰} . \quad (3.2.5)$$

Для определения солености по электропроводимости (электропроводности) была разработана Шкала практической солености, 1978 (ШПС) [Lewis, Perkin, 1981]. Эта шкала основана на эмпирической зависимости не природных вод, а растворов стандартной морской воды. Первичным эталоном в этом методе служит водный раствор хлористого калия (KCl) при температуре 15°C и давлении в одну стандартную атмосферу (101 325 Па).

Практическая соленость вычисляется по следующей эмпирической формуле<sup>1</sup>:

$$S = a_0 + a_1 R_T^{1/2} + a_2 R_T + a_3 R_T^{3/2} + a_4 R_T^2 + a_5 R_T^{5/2} + \Delta S; \\ \Delta S = \frac{(T-15)}{1+K(T-15)} \left( b_0 + b_1 R_T^{1/2} + b_2 R_T + b_3 R_T^{3/2} + b_4 R_T^2 + b_5 R_T^{5/2} \right), \quad (3.2.6)$$

где  $a_0 = 0,0080$ ,  $a_1 = -0,1692$ ,  $a_2 = 25,3851$ ,  $a_3 = 14,0941$ ,  $a_4 = -7,0261$ ,  $a_5 = 2,7081$ ;  $b_0 = 0,0005$ ,  $b_1 = -0,0056$ ,  $b_2 = -0,0066$ ,  $b_3 = -0,0375$ ,  $b_4 = 0,0636$ ,  $b_5 = -0,0144$ ;  $K = 0,0162$ .

<sup>1</sup> Отметим, что при написании практической солености знак ‰ опускается. Некоторые отечественные исследователи для обозначения практической солености пользуются аббревиатурой епс (единицы практической солености), в англоязычной литературе эта аббревиатура выглядит так: psu или PSS-78 [Fofonoff, 1985].

В выражении (3.2.6)  $R_T$  обозначает относительную электропроводимость, приведенную соответствующим образом к атмосферному давлению. Пусть  $C(S, T, p)$  – электропроводимость морской воды *in situ*,  $C(35, 15, 0)$  – электропроводимость стандартной морской воды при  $T = 15^\circ\text{C}$ , практической солености 35 и атмосферном давлении. Тогда величина

$$R = \frac{C(S, T, p)}{C(35, 15, 0)} \quad (3.2.7)$$

называется *коэффициентом электропроводимости*.

Этот коэффициент можно разложить на три части:

$$R = R_p \cdot R_T \cdot r_T, \quad (3.2.8)$$

$$\text{где } R_p = \frac{C(S, T, p)}{C(S, T, 0)}, \quad R_T = \frac{C(S, T, 0)}{C(35, T, 0)}, \quad r_T = \frac{C(35, T, 0)}{C(35, 15, 0)}.$$

Величины  $R_p$  и  $r_T$  также находятся по эмпирическим формулам:

$$R_p = 1 + \frac{p(e_1 + e_2 p + e_3 p^2)}{1 + d_1 T + d_2 T^2 + (d_3 + d_4 T)R}; \quad (3.2.9)$$

$$r_T = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 + c_4 T^4;$$

где  $e_1 = 2,070 \cdot 10^{-5}$ ,  $e_2 = -6,370 \cdot 10^{-10}$ ,  $e_3 = 3,989 \cdot 10^{-15}$ ,  $d_1 = 3,426 \cdot 10^{-2}$ ,  
 $d_2 = 4,464 \cdot 10^{-4}$ ,  $d_3 = 4,215 \cdot 10^{-1}$ ,  $d_4 = -3,107 \cdot 10^{-3}$ ;  $c_0 = 0,6766097$ ,  
 $c_1 = 2,00564 \cdot 10^{-2}$ ,  $c_2 = 1,104259 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_3 = -6,9628 \cdot 10^{-7}$ ,  $c_4 = 1,0031 \cdot 10^{-9}$ .

Из (3.2.8) получим:

$$R_T = \frac{R}{R_p \cdot r_T}. \quad (3.2.10)$$

Формула (3.2.6) справедлива в диапазонах температуры  $T$  от  $-2$  до  $35^\circ\text{C}$  по МПТШ-68, практической солености  $S$  от 2 до 42 и давлении  $p$  от 0 до 10 000 дбар.

### 3.3. Плотность и удельный объем

В океанологии вместо параметра состояния «масса» удобнее пользоваться удельным параметром – плотностью, а вместо объема – удельным объемом. Плотностью тела  $\rho$  называется предел отношения массы  $\Delta m$  элемента тела к его объему  $\Delta V$  при  $\Delta V$ , стремящемся к нулю:

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{dm}{dV}.$$

При этом масса всего тела равна:

$$m = \iiint_V \rho dV,$$

где интегрирование осуществляется по всему объему  $V$  тела. В случае однородного тела его плотность  $\rho$  постоянна по всему объему  $V$  и равна:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (3.3.1)$$

Размерность плотности  $\rho$  в системе СИ  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Удельный объем  $v$  (размерность  $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ ) есть величина, обратная плотности:

$$v = \rho^{-1}. \quad (3.3.2)$$

Плотность и удельный объем морской воды является функциями температуры, солёности и давления:

$$\rho = \rho(S, T, p), \quad v = v(S, T, p). \quad (3.3.3)$$

Если вместо температуры  $T$  *in situ* для определения плотности используется потенциальная температура  $\theta$  (см. раздел 3.11), то вычисленная плотность называется потенциальной:

$$\rho_\theta = \rho(S, \theta, p). \quad (3.3.4)$$

В практических расчетах (для сокращения числа знаков и других целей) вместо плотности иногда используется аномалия плотности (условная плотность):

$$\sigma = \rho - 1000 \left[ \text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \right]; \quad (3.3.5)$$

вместо удельного объема – условный удельный объем

$$v' = 10^6 v - 900 \left[ \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \right] \quad (3.3.6)$$

или аномалии удельного объема при атмосферном давлении

$$\delta_0 = v_{ST0} - v_{35,0,0} \left[ \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \right] \quad (3.3.7)$$

и *in situ*<sup>1</sup>

$$\delta = v_{\text{СТР}} - v_{35,0,p} \left[ \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \right]. \quad (3.3.8)$$

Здесь  $v_{35,0,0} = 0,972662 \cdot 10^{-3} \left[ \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \right]$ .

Отметим, что выражение условного удельного объема было введено О.Зундом. В отечественной океанологической практике оно используется по предложению Н.Н.Зубова. Аномалия удельного объема при атмосферном давлении предложена Свердрупом. В зарубежной литературе ее иногда называют *термостерической аномалией*. Многие океанологи умножают аномалии удельного объема на  $10^8$ , чтобы легче было с ними работать.

В различных источниках океанографических данных приводится обычно какая-нибудь одна из указанных выше величин. Для перевода ее в другие пользуются следующими формулами:

$$\sigma = \frac{10^6}{(v' + 900)} - 10^3; \quad (3.3.9)$$

$$v' = \frac{10^6}{(\sigma + 10^3)} - 900; \quad (3.3.10)$$

$$\delta_0 = \frac{1}{(\sigma + 10^3)} - 9,72662 \cdot 10^{-4}; \quad (3.3.11)$$

$$v' = (\delta_0 + 0,72662) \cdot 10^3. \quad (3.3.12)$$

В связи с тем, что морская вода представляет собой двухкомпонентную систему, важно знать не только ее удельный объем, но и удельные объемы ее компонентов: чистой воды и соли. Для определения удельных объемов компонентов морской воды воспользуемся результатами, полученными в разделе 3.1.

Для удельного объема морской воды вместо формул (3.1.34), (3.1.37), (3.1.38) и (3.1.39) имеем:

$$v = (1 - S)\bar{v}_w + S\bar{v}_s = v_w + v_s; \quad (3.3.13)$$

<sup>1</sup> Буквенные обозначения внизу обозначают, что параметры состояния определяются для соответствующих значений солёности, температуры и давления.



$$\frac{\partial v}{\partial S} = \bar{v}_s - \bar{v}_w; \quad (3.3.14)$$

$$\bar{v}_w = v - S \frac{\partial v}{\partial S}; \quad (3.3.15)$$

$$\bar{v}_s = v + (1-S) \frac{\partial v}{\partial S}. \quad (3.3.16)$$

Разделив (3.3.13) на  $v^2$ , получим выражение для плотности морской воды в виде суммы плотности солей и чистой воды в морской воде:

$$\rho = \frac{1}{v} = S \frac{\bar{v}_s}{v^2} + (1-S) \frac{\bar{v}_w}{v^2} = \rho_s + \rho_w. \quad (3.3.17)$$

Если функция  $v(S, T, p)$  задана, то по формулам (3.3.15) и (3.3.16) легко вычисляются парциальные удельные объемы соли и чистой воды в морской воде, а затем, согласно (3.3.13) и (3.3.17), удельный объем и плотность соли и чистой воды соответственно.

Из формул (3.3.13) – (3.3.17) следует ряд интересных выводов. Так, оказывается, для стандартной морской воды ( $S=35$ ,  $T=0^\circ\text{C}$ ) плотность солей возрастает от поверхности моря до глубины 10 000 дбар на 44,6%. При этом плотность чистой воды в морской воде в том же диапазоне давлений возрастает лишь на 3,8%, а сама плотность морской воды *in situ* – на 4,2%.

В связи с тем, что удельный объем является параметром морской воды, то он, естественно, связан с некоторыми термодинамическими потенциалами:

$$v = \left( \frac{\partial g^*}{\partial p} \right)_{T,S} = \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T,S}. \quad (3.3.18)$$

Учитывая, что термодинамический потенциал  $g^*$  определяется через легко измеряемые параметры (температура, соленость и давление), некоторые ученые используют его для вычисления многих параметров системы, в том числе и удельного объема [Feistel, 1993].

### 3.4. Поле силы тяжести. Геопотенциал и динамическая глубина

Как и все тела на Земле, морская вода находится под действием поля силы тяжести. Следовательно, возникает необходимость оценить влияние этого поля на термодинамические свойства морской воды.

Поле силы тяжести характеризуется ускорением силы тяжести  $g$  во всех точках моря. Ускорение силы тяжести  $g$  определяет силу тяжести, действующую на единицу массы в данной точке. Сила тяжести является результирующей силы гравитации и центробежной силы вращения Земли.<sup>1</sup> Это обуславливает уменьшение ускорения  $g$  на экваторе по сравнению с полюсами (центробежная сила на экваторе больше, а сила гравитации меньше из-за большего радиуса Земли на экваторе). С глубиной значение  $g$  также изменяется - оно незначительно увеличивается. Зависимость ускорения силы тяжести  $g$  от географической широты и глубины можно выразить следующей эмпирической формулой [Fofonoff, Millard, 1983]:

$$g(\varphi, z) = g_0(\varphi) + a \cdot z, \quad (3.4.1)$$

где  $g_0 = 9,780318 \cdot (1 + (5,2788 \cdot 10^{-3} + 2,36 \cdot 10^{-5} \cdot \sin^2 \varphi) \cdot \sin^2 \varphi)$  - ускорение силы тяжести на поверхности моря;  $a = 2,184 \cdot 10^{-6}$  - средний вертикальный градиент ускорения силы тяжести;  $\varphi$  - географическая широта;  $z$  - глубина, м. С большой точностью вместо глубины можно использовать давление в дбб.

Несмотря на изменение ускорения силы тяжести, как по широте, так и по глубине, для многих расчетов можно принять  $g$  постоянным ( $9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ ).

Направление  $g$  можно определить в каждой точке отвесом. Нормальная к линии отвеса поверхность называется *изопотенциальной поверхностью*, или *поверхностью уровня*. Отметим, что через каждую точку вертикали проходит одна и только одна изопотенциальная поверхность. Естественно, что в любой точке изопотенциальной поверхности величина потенциала силы тяжести одинакова. Величина потенциала (геопотенциала)  $\Phi$  определяется работой, которую надо произвести против действия силы тяжести, перемещая единицу массы в вверх по вертикали на некоторое расстояние от выбранной в качестве отсчетной поверхности уровня.

Элементарная работа  $d\Phi$ , совершаемая над единицей массы по вертикали на расстоянии  $dz$ , равна

---

<sup>1</sup> Отметим, что если сила земного притяжения направлена к центру Земли, то центробежная - по перпендикуляру к оси ее вращения.

$$d\Phi = -g dz. \quad (3.4.2)$$

Проинтегрируем уравнение (3.4.2) по  $z$ :

$$\Phi_{z_1} - \Phi_{z_2} = - \int_{z_1}^{z_2} g dz. \quad (3.4.3)$$

Приняв на отсчетной поверхности геопотенциал равным нулю ( $\Phi_{z_1} = 0$ ) и  $g = \text{const}$ , из (3.4.3) получим:

$$\Phi = -g(z_2 - z_1) = -g\Delta z. \quad (3.4.4)$$

Очевидно, что работа  $\Phi$  равна потенциальной энергии, деленной на массу, в точке, находящейся на расстоянии  $\Delta z$  от начальной изопотенциальной поверхности. Единица измерения геопотенциала в системе СИ есть  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$  или  $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ . В настоящее время в океанологии продолжают использовать в качестве единицы измерения геопотенциала и динамический метр:  $1 \text{ дин.м} = 10 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ . Из (3.4.3) следует, что при перемещении единичной массы по одной и той же изопотенциальной поверхности работа не совершается.

Присутствие поля силы тяжести вынуждает включить в основные термодинамические соотношения, описывающие энергетические преобразования, потенциальную энергию этого поля. Пусть имеется гетерогенная система, состоящая из  $n$  компонентов. Общая масса системы равна:

$$M = \sum_i^n m_i, \quad (3.4.5)$$

где  $m_i$  - масса  $i$ -го компонента.

Предположим, что система находится в поле действия силы тяжести,<sup>1</sup> характеризующейся потенциалом  $\Phi$ . Тогда работа, которую совершает сила тяжести, действующая на все части системы, при ее переходе от рассматриваемой изопотенциальной поверхности к отсчетной равна:

$$W = M \cdot \Phi. \quad (3.4.6)$$

<sup>1</sup> Сила тяжести является внешней силой по отношению к рассматриваемой системе.

Эта работа может непосредственно идти на увеличение внешней потенциальной энергии системы. Тогда полная энергия системы  $E$  выражается как сумма внутренней и потенциальной энергий:

$$E = U + M \cdot \Phi. \quad (3.4.7)$$

Выражение для элементарной работы  $dW$  выглядит так:

$$dW = M \cdot d\Phi + \Phi \cdot dM = M \cdot d\Phi + \sum_{i=1}^n \Phi dm_i. \quad (3.4.8)$$

С учетом (3.4.7) и (3.4.8) основное термодинамическое тождество (3.1.1) преобразуется к виду:

$$dE = Td\eta - pdv + \sum_{i=1}^n (\mu_i + \Phi) dm_i + Md\Phi. \quad (3.4.9)$$

Если перейти к системе единичной массы, получим:

$$de = Td\eta^* - pdv + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dx_i + d\Phi. \quad (3.4.10)$$

Здесь  $e = E/M = \epsilon + \Phi$  - удельная полная энергия системы.

Для вычисления удельной свободной энергии (3.1.10), удельного потенциала Гиббса (3.1.11) и удельной энтальпии (3.1.12) в поле силы тяжести необходимо в их уравнения прибавить к удельной внутренней энергии потенциал  $\Phi$ , а к правой части его полный дифференциал.

Становится понятным, что при перемещении рассматриваемого объема морской воды по глубине в океане (от отсчетной изопотенциальной поверхности к рассматриваемой) над этим объемом совершается работа, идущая на увеличение его полной энергии за счет увеличения потенциальной.

В настоящем пособии, хотя мы и рассматриваем изменение термодинамических свойств морской воды с глубиной, геопотенциал принимаем равным нулю. Иначе говоря, членами, учитывающими силу тяжести, мы пренебрегаем. Тем самым полная энергия рассматриваемого объема морской воды сводится только к одной его внутренней энергии.

В толще океана на рассматриваемый объем воды действует, помимо силы тяжести, сила гидростатического давления. Она определяется весом столба жидкости, располагающегося над этим объемом, на единицу поверхности и действует во всех направлениях. Для определения гидростатического давления необходимо знать вертикальное распределение плотности (удельного объема) в океане,

т.е. уравнение состояния морской воды. Однако мы в первую очередь рассмотрим гидростатическое давление, вследствие его тесной связи с полем силы тяжести.

Элементарное приращение давления столба морской воды толщиной  $dz$  на единицу площади равно:<sup>1</sup>

$$dp = \rho g dz. \quad (3.4.11)$$

Сравнивая (3.4.2) и (3.4.11), мы приходим к следующему важному соотношению:

$$dp = \rho d\Phi, \text{ или } d\Phi = v dp, \quad (3.4.12)$$

связывающему между собой давление, плотность (удельный объем) морской воды и работу по вертикали в поле силы тяжести.

В толще океана существуют поверхности равного давления – *изобарические поверхности*. В отличие от изопотенциальных поверхностей, которые отстоят одна от другой на одном и том же расстоянии на различных вертикалях в море, расстояния между изобарическими поверхностями, из-за различия в удельных объемах в разных частях моря, будут в общем случае различными на разных вертикалях.

В связи с тем, что при перемещении объема морской воды по глубине совершается работа, ее количество может служить мерой вертикального расстояния. Расстояние по вертикали, измеряемое в море в единицах работы силы тяжести (геопотенциала), называется *динамической (геопотенциальной) глубиной или высотой*, в зависимости от выбора отсчетной поверхности.

Динамическую глубину можно получить двумя способами, интегрируя выражения (3.4.2) или (3.4.12):<sup>2</sup>

$$D = \int_{z_1}^{z_2} g dz; \quad (3.4.13)$$

$$D = \int_{p_1}^{p_2} v(p) dp, \quad (3.4.14)$$

<sup>1</sup> Это выражение представляет собой широко известное уравнение гидростатики и выражает условие равновесия жидкости в поле силы тяжести  $v dp = g dz$ .

<sup>2</sup> Вместо символа геопотенциала  $\Phi$  для обозначения динамической глубины (высоты) мы будем использовать символ  $D$ , в соответствии с общепринятыми обозначениями.

где  $z_a$  и  $z_b$  - глубины моря;  $p_a$  и  $p_b$  - давления на этих глубинах.

Все сказанное выше в этом разделе показывает важность определения зависимости глубины от давления и наоборот [Saunders, Foffonoff, 1976; Saunders, 1981; Foffonoff, Millard, 1983]. Для определения этой зависимости проинтегрируем по вертикали уравнение (3.4.11):

$$\int_0^z g(z) dz = \int_0^p v(p) dp. \quad (3.4.15)$$

Учитывая (3.4.1), имеем:

$$\left[ g_0 + \frac{1}{2} az \right] z = \int_0^p v_{STp} dp, \quad (3.4.16)$$

где  $v_{STp}$  - удельный объем океана *in situ*. Если  $z$  заменить давлением  $p$  в выражении для ускорения силы тяжести, получим:

$$z = \frac{\int_0^p v_{STp} dp}{g_0 + \frac{1}{2} ap}. \quad (3.4.17)$$

Если имеются наблюдения за давлением, температурой и соленостью морской воды по глубине в океане, выражение (3.4.17) может быть вычислено численно. При отсутствии же гидрологических наблюдений приближенную зависимость глубины от давления можно получить следующим образом. Для этого интеграл в правой части (3.4.17), учитывая (3.3.8), представим в виде суммы:

$$\int_0^p v_{STp} = \int_0^p v_{35,0,p} dp + \int_0^p \delta dp, \quad (3.4.18)$$

где  $\delta = v_{STp} - v_{35,0,p}$  - аномалия удельного объема относительно стандартного океана ( $S=35$  епс,  $T=0^\circ\text{C}$ ). Второй интеграл в правой части почти всегда значительно меньше первого и им обычно пренебрегают. Первый интеграл можно найти аналитически, если подставить в него выражение для удельного объема, например, используя уравнение состояния (3.5.13). Однако в результате получится очень громоздкое выражение. Для избежания этого интеграл с помощью метода наименьших квадратов можно аппроксимировать, например, степенным многочленом четвертого порядка:

$$\int_0^p v_{35,0,p} dp \approx c_1 p + c_2 p^2 + c_3 p^3 + c_4 p^4. \quad (3.4.19)$$

Если использовать уравнение состояния УС-80 (см. следующий раздел), то коэффициенты в выражении (3.4.19) будут равны:  $c_1=9,72659$ ;  $c_2=-2,2512 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_3=2,279 \cdot 10^{-10}$ ;  $c_4=1,82 \cdot 10^{-15}$ , где  $p$  дано в децибарах. Подставляя (3.4.19) в (3.4.17), получим:

$$z = \frac{c_1 p + c_2 p^2 + c_3 p^3 + c_4 p^4}{g_0 + \frac{1}{2} \alpha p}, \quad (3.4.20)$$

где  $p$  – давление в дцб,  $z$  – в метрах. На рис. 3.4.1 приведены значения разности между давлением и глубиной, вычисленной по формуле (3.4.20), как функции давления и широты. В частности, из рисунка видно, что для средних широт на глубине 5000 м давление оказывается численно равным  $\approx 5100$  дцб.

В ряде случаев возникает необходимость обратной задачи – пересчета глубины в давление. Непосредственной формулы такого перевода нет. Для этого обращают уравнение (3.85) [Архипкин, 1992].

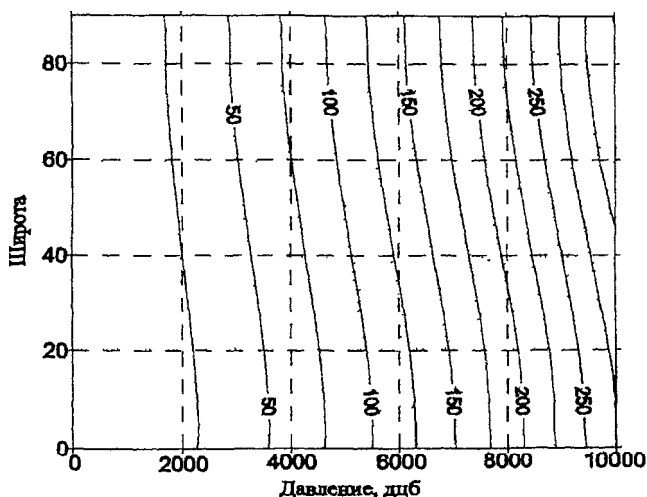


Рис. 3.4.1. Разность между давлением [дцб] и глубиной [м] для стандартного океана как функция давления и широты

### 3.5. Уравнение состояния морской воды

Зависимость, связывающая между собой параметры состояния: удельный объем (плотность), температуру, соленость и давление, - называется *уравнением состояния морской воды*. Из-за сложности построения этой зависимости, уравнение состояния морской воды не может быть найдено теоретически. Поэтому сейчас в практике пользуются только эмпирическими формулами. Наиболее известными из них являются *уравнение состояния морской воды Кнудсена-Экмана* и *Международное уравнение состояния 1980 г. (УС-80)*. Отметим, что эмпирические уравнения состояния не являются уравнениями состояния в термодинамическом смысле, так как с их помощью невозможно описать произвольный термодинамический процесс, когда одновременно изменяются все параметры состояния [Мамаев, 1987]. В этом состоит коренное отличие термодинамики морской воды от термодинамики атмосферы, где выполняется теоретическое уравнение для идеального газа. В связи с этим, одновременно разрабатывались такие формы уравнения состояния, которые удовлетворяли бы как океанографической, так и термодинамической точкам зрения. К таким уравнениям состояния относятся, например, уравнения Тумлирца, Тайта-Гибсона и некоторые другие.

В общем виде уравнение состояния морской воды записывается так:

$$f(\rho, S, T, p) = 0$$

или

$$f(v, S, T, p) = 0.$$

Однако в океанологии наиболее часто применяется другая форма:

$$v = v(S, T, p). \quad (3.5.1)$$

Уравнение (3.5.1) относится к термическим уравнениям состояния. Из самого существования этого уравнения можно получить важные следствия. Действительно, рассматривая такие изменения состояния морской воды, при которых постоянны два из трех параметров состояния, мы можем получить пять основных термодинамических коэффициентов.

*Термодинамическим коэффициентом термического расширения* называется величина  $\alpha$ , характеризующее относительное изменение



объема морской воды при изобаро-изохалинном увеличении ее температуры на градус ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$  или  $\text{K}^{-1}$ )<sup>1</sup>:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S} \quad \text{или} \quad \alpha = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,S} \quad (3.5.2)$$

*Термодинамическим коэффициентом соленостного сжатия* называется величина  $\beta$ , характеризующая относительное изменение объема морской воды при изобаро-изотермическом увеличении ее солености на единицу ( $\text{епс}^{-1}$ )<sup>2</sup>:

$$\beta = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{T,p} \quad \text{или} \quad \beta = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial S} \right)_{T,p}; \quad (3.5.3)$$

*Термодинамическим коэффициентом изотермической (и изохалинной) сжимаемости* называется величина  $\kappa$ , характеризующая относительное изменение объема морской воды при изотермо-изохалинном увеличении ее давления на единицу ( $\text{Па}^{-1}$  или  $\text{дцб}^{-1}$ )<sup>3</sup>:

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,S} \quad \text{или} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,S}. \quad (3.5.4)$$

*Термодинамическим коэффициентом давления (упругости)* называется величина  $\gamma$ , характеризующая относительное изменение давления морской воды при изостеро-изохалинном увеличении ее температуры на градус ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$  или  $\text{K}^{-1}$ ):

$$\gamma = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,S}. \quad (3.5.5)$$

<sup>1</sup> В классической термодинамике этот коэффициент называется просто коэффициентом расширения. Термическим коэффициентом расширения называется другая величина:

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

где  $v_0$  – объем системы при  $0^{\circ}\text{C}$ .

<sup>2</sup> Знак минус в формулах (3.5.2) – (3.5.4) указывает на уменьшение объема с увеличением соответствующих параметров.

<sup>3</sup> Тождественность обоих видов коэффициентов в (3.5.2) – (3.5.4) следует из определения удельного объема как величины обратной плотности и правил дифференцирования.

Наконец, коэффициентом изопикничности (термохалинности) называется величина ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$  или  $\text{K}^{-1}$ )

$$\delta = \frac{1}{S} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,v}. \quad (3.5.6)$$

Существование уравнения состояния морской воды приводит к тому, что термодинамические коэффициенты связаны между собой. Чтобы найти соотношение, связывающее эти коэффициенты, найдем сначала полный дифференциал удельного объема морской воды:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{T,p} dS + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{S,p} dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{S,T} dp. \quad (3.5.7)$$

Затем, приняв объем постоянным ( $v = \text{const}$ ) и разделив (3.5.7) на  $dT$ , получим:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{T,p} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,v} + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{S,p} + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{S,T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{S,v} = 0. \quad (3.5.8)$$

или

$$\frac{\left( \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{T,p} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,v}}{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{S,p}} + \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{S,T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{S,v}}{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{S,p}} = -1. \quad (3.5.9)$$

После подстановки термодинамических коэффициентов в уравнение (3.5.9) получим соотношение, связывающее их между собой:

$$\alpha = \beta \delta S + \gamma \kappa p. \quad (3.5.10)$$

Выражение (3.5.10) используется для более детального изучения уравнения состояния морской воды методом термодинамических потенциалов. В частности его можно применить для определения  $\gamma$ . Иначе эту величину найти нельзя, так как морскую воду невозможно нагреть без изменения ее объема.

Выражение (3.5.7) представляет собой дифференциальную форму уравнения состояния морской воды. Если использовать коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\kappa$ , то уравнение (3.5.7) примет следующий вид:

$$v^{-1} dv = \alpha dT - \beta dS - \kappa dp. \quad (3.5.11)$$

Из (3.5.11) следует, что удельный объем (плотность) воды в океане зависит от трех факторов: температуры  $T$  (из-за термического расширения воды, выраженного коэффициентом  $\alpha$ ), солёности  $S$  (благодаря тому, что растворенные в воде соли изменяют ее удельный вес и приводят к солёностному сжатию, выраженному коэффициентом  $\beta$ ) и давления  $p$  (из-за сжимаемости морской воды под давлением вышележащих слоев воды, определяемому коэффициентом сжимаемости  $\kappa$ ).

Рассмотрим несколько вариантов уравнения состояния морской воды. Сначала рассмотрим эмпирические формулы Кнудсена-Экмана и Международное уравнение состояния морской воды, 1980. Уравнение состояния Кнудсена-Экмана использовалось в океанологии с начала века и до 1981 г., когда было введено более точное Международное уравнение.

Уравнение состояния Кнудсена-Экмана имеет вид:

$$v_{STp} = v_{ST0}(1 - \mu p), \quad (3.5.12)$$

где  $v_{ST0}$  – удельный объем при атмосферном давлении, представляющий собой сложную эмпирическую функцию температуры и солёности;  $\mu$  – средний коэффициент сжимаемости воды в интервале давлений от 0 до  $p$ , также являющийся сложной функцией температуры, солёности и давления. Эмпирическая функция  $v_{ST0}$  была получена на основании лабораторных исследований, проведенных Кнудсеном, Форхом, Якобсеном и Серенсеном. Они использовали для своих опытов всего 24 пробы морской воды с поверхности моря, собранные в морях Северо-Западной Европы. Основываясь на гипотезе о постоянстве солевого состава Мирового океана, Кнудсен распространил свои результаты на весь Мировой океан. Эмпирическая формула среднего коэффициента сжимаемости была определена Экманом на основании собственных результатов и опытов Амача. Для своих опытов Экман использовал всего одну пробу воды. Опыты были точными, но неполными. В связи с этим, его формула являлась основным источником ошибок уравнения состояния Кнудсена-Экмана.

В настоящее время в океанологии применяется Международное уравнение состояния морской воды, 1980 (УС-80), основанное на шкале солёности ИПС-78 и имеющее следующий вид:

$$v(S, T, p) = v(S, T, 0)[1 - p/K(S, T, p)] \quad (3.5.13)$$

или

$$\rho(S, T, p) = \rho(S, T, 0) \frac{1}{1 - p/K(S, T, p)}. \quad (3.5.14)$$

Здесь  $\rho$  - плотность,  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ;  $v$  - удельный объем,  $\text{м}\cdot\text{кг}^{-3}$ ;  $T$  - температура,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $S$  - практическая соленость;  $p$  - давление, бар;  $K$  - объемный модуль упругости, бар.<sup>1</sup>

Плотность морской воды при атмосферном давлении определяется по формуле:

$$\rho(S, T, 0) = \rho_w + (b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3 + b_4 T^4)S + (c_0 + c_1 T + c_2 T^2)S^{3/2} + d_0 S^2, \quad (3.5.15)$$

где  $\rho_w$  - плотность пресной воды,  $b_0 = 8.24493 \cdot 10^{-1}$ ,  $b_1 = -4.0899 \cdot 10^{-3}$ ,  $b_2 = 7.6438 \cdot 10^{-5}$ ,  $b_3 = -8.2467 \cdot 10^{-7}$ ,  $b_4 = 5.3875 \cdot 10^{-9}$ ,  $c_0 = -5.72466 \cdot 10^{-3}$ ,  $c_1 = 1.0227 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_2 = -1.6546 \cdot 10^{-6}$ ,  $d_0 = 4.8314 \cdot 10^{-4}$ .

Плотность пресной воды  $\rho_w$  равна:

$$\rho_w = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5, \quad (3.5.16)$$

где

$a_0 = 999.842594$ ,  $a_1 = 6.793952 \cdot 10^{-2}$ ,  $a_2 = -9.095290 \cdot 10^{-3}$ ,  $a_3 = 1.001685 \cdot 10^{-4}$ ,  $a_4 = -1.120083 \cdot 10^{-6}$ ,  $a_5 = 6.536332 \cdot 10^{-9}$ .

Формула объемного модуля упругости имеет вид:

$$K(S, T, p) = K(S, T, 0) + A p + B p^2. \quad (3.5.17)$$

Здесь

$$K(S, T, 0) = K_w + (f_0 + f_1 T + f_2 T^2 + f_3 T^3)S + (g_0 + g_1 T + g_2 T^2)S^{3/2},$$

где  $f_0 = 54.6746$ ,  $f_1 = -0.603459$ ,  $f_2 = 1.09987 \cdot 10^{-2}$ ,  $f_3 = -6.1670 \cdot 10^{-5}$ ,  $g_0 = 7.944 \cdot 10^{-2}$ ,  $g_1 = 1.6483 \cdot 10^{-2}$ ,  $g_2 = -5.3009 \cdot 10^{-4}$ .

Объемный модуль упругости для пресной воды определяется так:

$$K_w = e_0 + e_1 T + e_2 T^2 + e_3 T^3 + e_4 T^4, \quad (3.5.18)$$

<sup>1</sup> Следует помнить, что если вы используете давление в дбар, то для расчета плотности по формулам (3.5.13) – (3.5.18) его нужно перевести в бары, т.е. разделить на 10.

где  $e_0 = 19652.21$ ,  $e_1 = 148.4206$ ,  $e_2 = -2.327105$ ,  $e_3 = 1.360477 \cdot 10^{-2}$ ,  
 $e_4 = -5.155288 \cdot 10^{-5}$ .

$$A = A_w + (i_0 + i_1 T + i_2 T^2) S + j_0 S^{3/2},$$

где  $i_0 = 2.2838 \cdot 10^{-3}$ ;  $i_1 = -1.0981 \cdot 10^{-5}$ ;  $i_2 = -1.6078 \cdot 10^{-6}$ ;  $j_0 = 1.91075 \cdot 10^{-4}$ .

$$A_w = h_0 + h_1 T + h_2 T^2 + h_3 T^3,$$

где  $h_0 = 3.239908$ ;  $h_1 = 1.43713 \cdot 10^{-3}$ ;  $h_2 = 1.16092 \cdot 10^{-4}$ ;  $h_3 = -5.77905 \cdot 10^{-7}$ .

$$B = B_w + (m_0 + m_1 T + m_2 T^2) S,$$

где  $m_0 = -9.9348 \cdot 10^{-7}$ ;  $m_1 = 2.0816 \cdot 10^{-8}$ ;  $m_2 = 9.1697 \cdot 10^{-10}$ .

$$B_w = k_0 + k_1 T + k_2 T^2,$$

где  $k_0 = 8.50935 \cdot 10^{-5}$ ;  $k_1 = -6.12293 \cdot 10^{-6}$ ;  $k_2 = 5.2787 \cdot 10^{-8}$ .

Уравнение состояния УС-80 справедливо в диапазонах:  $0 \leq S \leq$  (ПШС-78);  $-2 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$  (МТТШ-68);  $0 \leq p \leq 1000$  бар. Проверочное значение:  $\rho_{\text{стр}} = 1059.820$  для  $S = 40$ ,  $T = 40$  и  $p = 1000$  бар.

Первым, кто получил уравнение состояния морской воды, с помощью которого можно описать произвольный термодинамический процесс при одновременном изменении всех параметров состояния, был Эккарт [Eckart, 1958]. Он показал, что уравнение состояния можно выразить уравнением Тумлирца:

$$(p + p_0)(v - v_0) = \lambda, \quad (3.5.19)$$

где  $p$  – давление;  $v$  – удельный объем;  $p_0$ ,  $v_0$  и  $\lambda$  – функции температуры (для пресной воды), температуры и солености (для морской воды). Уравнение состояния Эккарта получено им для диапазона температур  $0 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$ , соленостей от 0 до 40‰ и давлений от 0 до 1000 бар. В океанологической практике уравнение (3.5.19) широкого распространения не получило.

Громоздкость уравнений состояния морской воды Кнудсена и УС-80 иногда препятствуют их непосредственному применению в теоретических моделях, направленных на изучение океанских течений или динамики водных масс. Учитывая это, уравнение состояния часто аппроксимируется более простыми зависимостями.

Линейная аппроксимация используется в основном в аналитических моделях и может иметь различные формы, например, такие:

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha(T - T_0)] \quad (3.5.20)$$

или

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha(T - T_0) + \beta(S - S_0)], \quad (3.5.21)$$

где  $\rho_0$ ,  $T_0$  и  $S_0$  – некоторые постоянные значения плотности, температуры и солености;  $\alpha$  и  $\beta$  – постоянные коэффициенты термического расширения и соленостного сжатия морской воды соответственно. В большинстве случаев принимается  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$  и  $\beta = 8 \cdot 10^{-4}$ . Формулы (3.5.20) и (3.5.21) не описывают кривизну изопикн на T,S-диаграмме (см. 3.6), определяющую многие свойства морской воды. Поэтому в океанологии часто применяются несложные нелинейные аппроксимации, учитывающие параболический вид изопикн (рис.3.6.1). Они выглядят приблизительно так:

$$\rho - \rho_0 = a_1 + a_2(T - T_0) + a_3(T - T_0)^2 [a_4 + a_5(T - T_0)](S - S_0), \quad (3.5.22)$$

где  $a_1, \dots, a_5$  – эмпирические коэффициенты, подлежащие определению;  $\rho_0$ ,  $T_0$ ,  $S_0$  – некоторые постоянные значения плотности, температуры и солености.

Так, в работе [Добролюбов, Мамаев, 1987] получено упрощенное уравнение состояния морской воды при атмосферном давлении, аналогичное (3.5.22). Оно основано на УС-80 при  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $S_0 = 35$ . Уравнение имеет вид:

$$\sigma = 28,132 - 0,0734T - 0,00469T^2 + (0,803 - 0,002T)(S - 35), \quad (3.5.23)$$

где  $\sigma$  – аномалия плотности.

### 3.6. Термодинамическая T,S-диаграмма

Равновесные состояния гомогенной системы и происходящие в ней равновесные процессы можно изобразить графически на плоскости в прямоугольных декартовых координатах, вдоль осей которых откладываются параметры состояния системы или однозначно связанные с ними функции состояния. Такое графическое изображение называется *термодинамической (характеристической) диаграммой*. В классической термодинамике наиболее часто используются диаграммы  $v$ - $p$ ,  $\eta^*$ - $T$  и  $\eta^*$ - $h$  (первый символ – величина, откладываемая по оси абсцисс, второй – по оси ординат).

Если вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  декартовой системы отложить параметры состояния морской воды  $S$ ,  $T$  и  $p$ , то плотность (удельный объем) в пространстве этих переменных можно представить в виде изоскалярных поверхностей. Если эти поверхности спроецировать на плоскость  $S$ ,  $T$ ,  $0$

или любую другую плоскость с постоянным давлением  $p$  в виде изолиний, то получится  $T, S$ -диаграмма, представляющая собой графическое изображение уравнения состояния при атмосферном

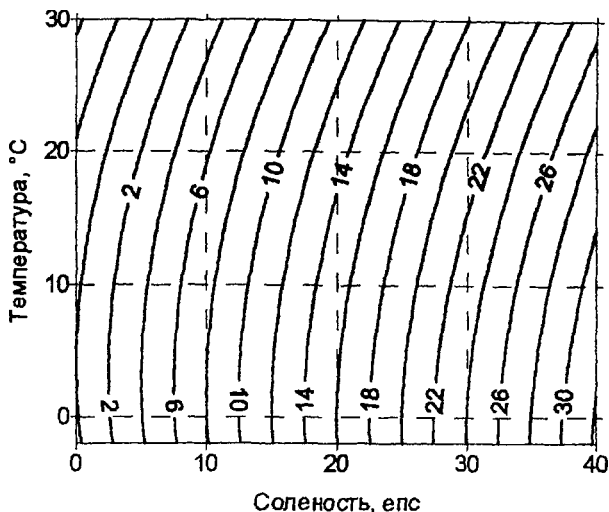


Рис.3.6.1. Изопикническая  $T, S$ -диаграмма при атмосферном давлении. Нанесены изолинии аномалии плотности  $\sigma$  ( $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ). Плотность рассчитывалась по УС-80.

давлению или давлению  $p$  (рис.3.6.1). Если на эту диаграмму нанесены изопикны (линии одинаковой плотности), то она называется изопикнической; если изостеры (линии одинакового удельного объема) - изостерической. При рассмотрении изопикнической (изостерической)  $T, S$ -диаграммы обнаруживается, что изопикны (изостеры) обладают формой, отличной от линейной, что отражает нелинейную зависимость плотности (удельного объема) от солености и температуры (рис.3.6.1). Нелинейность определяет наличие экстремумов изопики (изостер). Линия, соединяющая эти экстремумы, совпадает с изолинией  $\partial S / \partial T = 0$ , где  $\partial S / \partial T$  есть котангенс угла наклона изопики (изостер) к оси абсцисс  $T, S$ -диаграммы (см. следующий пункт). На этой же линии 
$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 0 \text{ или } \alpha = 0.$$

На  $T, S$ -диаграмме может быть отражено реальное состояние морской воды в Мировом океане. Для этого на диаграмму по значениям температуры и солености, полученным на горизонтах наблюдений

какой-либо океанологической станции, необходимо нанести  $T, S$ -точки, называемые *термохалинными индексами*. Затем, подписав у  $T, S$ -точек значения глубин (давления) соответствующих горизонтов и соединив эти точки плавной кривой, получим  $T, S$ -кривую океанологической станции, характеризующую состояние морской воды по глубине в какой-либо точке океана в конкретный момент времени (рис. 3.6.2).  $T, S$ -кривая в  $T, S$ -координатах может рассматриваться как кривая некоторой явной функции:

$$T = f(S).$$

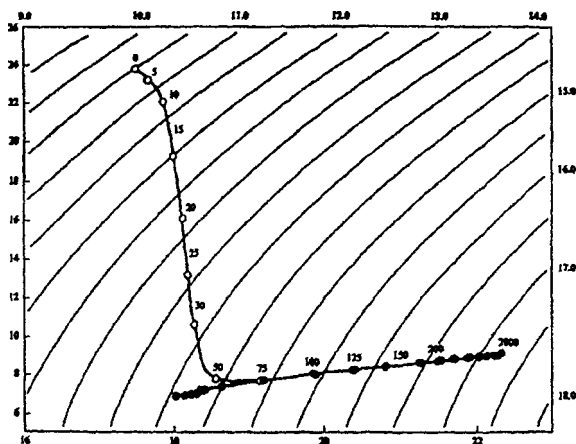


Рис.3.6.2. Средние  $T, S$ -кривые водных масс Черного моря для августа (белые кружки) и февраля (черные кружки). Числа около кружков показывают давление в дбар [Мамаев, Архипкин, Тужилкин, 1994].

Интерпретацию океанологических наблюдений в виде  $T, S$ -кривых первым предложил Б.Гелланд-Гансен. Многочисленные исследования показали, что  $T, S$ -кривые многих океанологических районов имеют значительное сходство. Это послужило широкому использованию их в  $T, S$ -анализе при выделении водных масс.

Отметим, что  $T, S$ -диаграмма является характеристической диаграммой в случае процесса смешения двух водных масс, имеющих разные температуры и солености, так как он изображается на ней прямой линией [Мамаев, 1987]. Это свойство  $T, S$ -диаграмм является фундаментальным. Рассмотрим процесс смешения двух однородных водных масс А и В. Предположим, что температура и соленость первой водной массы равна  $T_1, S_1$ , второй –  $T_2, S_2$ . Тогда на  $T, S$ -



диаграмме эти водные массы будут определяться индексами А и В (рис. 3.6.3). В случае аддитивности температуры и солёности (см. раздел 3.14), термохалинный индекс водной массы, образовавшийся в результате полного смешения водных масс А и В, будет находиться на прямой АВ, называемой *прямой смешения*. Температура и солёность смеси определяется формулами смешения:

$$T = T_1 m_1 + T_2 m_2; \quad (3.6.1)$$

$$S = S_1 m_1 + S_2 m_2, \quad (3.6.2)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  – пропорции (массы) первой и второй водных масс. В выражениях (3.6.1) и (3.6.2)  $m_1$  и  $m_2$  выражены в долях единицы:  $m_1 + m_2 = 1$ . Часто применяется и процентное выражение долей водных масс в смеси.

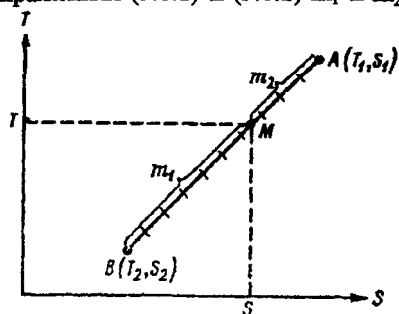


Рис.3.6.3. Прямая смешения двух водных масс.

Положение T,S-индекса на прямой смешения пропорционально  $m_1$  и  $m_2$ . Отметим, что уравнения (3.6.1) и (3.6.2) являются приближенными, так как не учитывается зависимость

удельной теплоемкости от температуры и солёности (подробнее об этом пойдет речь

ниже), а также диссоциации морской воды как электролита. В случае смешения трех однородных водных масс индексы этих водных масс, если они не лежат на одной прямой, образуют треугольник смешения. T,S-индекс смеси, полученной в результате полного смешения трех водных масс, будет находиться внутри треугольника смешения.

Характеристические диаграммы применяются в океанологии для нескольких целей: во-первых, для вычисления плотности (удельного объема); во-вторых, для анализа T,S-соотношений морских вод.

### 3.7. Термическое расширение и солёностное сжатие.

#### Изопикническая производная

Удельный объем (плотность) морской воды, как следует из уравнения (3.5.11), зависит от температуры, благодаря термическому расширению, выраженному через коэффициент  $\alpha$ , и солёности, из-за солёностного сжатия, определяемого коэффициентом  $\beta$ . Поэтому знание термического расширения и солёностного сжатия необходимо для исследования тех явлений, при которых происходит изменение

удельного объема. В частности, при изучении таких процессов в океане как распространение звука, формирование вертикальной устойчивости вод и т.д.

Одним из важнейших примеров использования коэффициентов термического расширения и соленостного сжатия является оценка вкладов температуры и солености в *стерические колебания уровня океана*, под которыми подразумеваются колебания уровня, вызванные изменением удельного объема. В океанологии главным образом изучаются стерические колебания, обусловленные сезонным ходом температуры и солености [Архипкин, Бережной, 1995].

Формулу для расчета стерического отклонения уровня  $\Delta z_v = z - z^*$  относительно какого-нибудь отсчетного уровня (например, среднегодового) можно получить, если проинтегрировать уравнение (3.4.11) по вертикали от глубины  $H$ , до которой проникают изменения удельного объема, до поверхности моря с учетом постоянства ускорения силы тяжести ( $g = \text{const}$ ). Тогда:

$$\Delta z_v = z - z^* = \frac{1}{g} \int_{P_H}^{P_0} (v_{\text{STP}} - v_{\text{STP}}^*) dp = \frac{1}{g} \int_{P_H}^{P_0} \Delta v_{\text{STP}} dp, \quad (3.7.1)$$

где  $v_{\text{STP}}$  и  $v_{\text{STP}}^*$  – реальное и отсчетное значения удельного объема.

Для оценки вкладов температуры и солености в стерические колебания разложим  $\Delta v_{\text{STP}} = v_{\text{STP}} - v_{\text{STP}}^*$  в ряд Тейлора с точностью до членов первого порядка малости:

$$\Delta v_{\text{STP}} = \frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial S} \Delta S + \dots = v(\alpha \Delta T - \beta \Delta T), \quad (3.7.2)$$

где  $\Delta S = S - S^*$ ;  $\Delta T = T - T^*$ ;  $T^*$ ,  $S^*$  – соответствующие отсчетные значения температуры и солености. Подставляя (3.7.2) в (3.7.1), получим:

$$\Delta z_v = \Delta z_T + \Delta z_S = \frac{1}{g} \int_{P_H}^{P_0} v \alpha \Delta T dp - \frac{1}{g} \int_{P_H}^{P_0} v \beta \Delta S dp. \quad (3.7.3)$$

Из выражения (3.7.3) видно, что в реальном океане при повышении температуры (т.к.  $\alpha > 0$ ) уровень моря растет, а при увеличении солености понижается (т.к.  $\beta > 0$ ). Итак, мы еще раз отметили важность коэффициентов термического расширения и соленостного сжатия.

Значение коэффициентов  $\alpha$  (3.5.2) и  $\beta$  (3.5.3) в зависимости от температуры, солености и давления можно получить, дифференцируя формулы (3.5.14), определяющие  $\rho_{\text{STP}}$  по УС-80, по температуре и солености и разделив результат на  $\rho_{\text{STP}}$  [Архипкин, 1992]. Итак, имеем:

$$\alpha = \frac{\rho_{ST0} \frac{\partial K_{STp}}{\partial T} - K_{STp} (K_{STp} - p) \frac{\partial \rho_{ST0}}{\partial T}}{\rho_{ST0} K_{STp} (K_{STp} - p)}; \quad (3.7.4)$$

$$\beta = \frac{K_{STp} (K_{STp} - p) \frac{\partial \rho_{ST0}}{\partial S} - \rho_{ST0} \frac{\partial K_{STp}}{\partial S}}{\rho_{ST0} K_{STp} (K_{STp} - p)}. \quad (3.7.5)$$

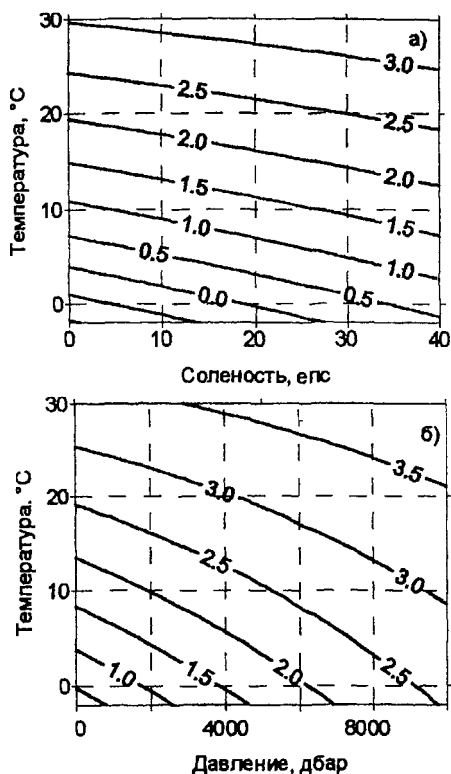


Рис.3.7.1. Зависимость коэффициента термического расширения  $10^4 \alpha$  ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) от солености и температуры при атмосферном давлении (а), давления и температуры при  $S=35$  (б).

На рис.3.7.1 и 3.7.2 показаны зависимости коэффициентов термического расширения и соленостного сжатия от температуры, солености и давления. На рис.3.7.1а, в частности, видна область, где значения коэффициентов  $\alpha$  отрицательны, т.е. в которой плотность воды с увеличением температуры увеличивается, а удельный объем соответственно уменьшается. Аномальная область термического сжатия на диаграмме лежит ниже изолинии  $\alpha=0$ , т.е. линии наибольших значений плотности. Эту область можно видеть и при давлении больше атмосферного, хотя она и уменьшается в размерах из-за лимитирующего действия температуры замерзания (см. следующий пункт).

Коэффициент изопокичности (термохалинности)  $\delta$  (3.5.6) вызывает интерес только применительно к морской воде и представляет собой важную численную характеристику

Рассмотрим уравнение изопикны ( $\rho = \text{const}$ ) при постоянном давлении:

$$d\rho = \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,S} dT + \left( \frac{\partial \rho}{\partial S} \right)_{T,p} dS = 0. \quad (3.7.6)$$

Разделив (3.7.6) на  $\partial \rho / \partial S$ , получим:

$$dS = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,v} dT = \text{ctg} \varphi dT. \quad (3.7.7)$$

Отсюда следует, что изопикническая (термохалинная) производная  $\partial S / \partial T$  равна котангенсу угла наклона изопикны (изостеры)  $\varphi$  в данной точке ( $S, T$ ) к оси абсцисс, взятому с обратным знаком:

$$\text{ctg} \varphi = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,v}. \quad (3.7.8)$$

Термохалинную производную можно получить как отношение коэффициентов термического расширения и солёностного сжатия:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = - \frac{\alpha}{\beta}. \quad (3.7.9)$$

Значения термохалинной производной показаны на рис.3.7.3. Поскольку функция  $\partial S / \partial T$  характеризует отношение термического расширения к солёностному сжатию, ее значения дают возможность оценить влияние этих двух процессов на формирование поля плотности. Из рис.3.7.3 видно, что солёностное сжатие в большей степени, чем термическое расширение, влияет на плотность в области низких солёностей (и низких температур);

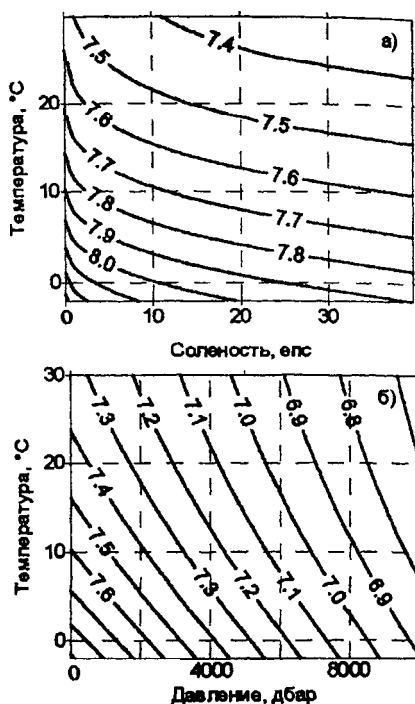


Рис.3.7.2. Зависимость коэффициента солёностного сжатия  $10^4 \cdot \beta$  ( $\text{гс}^{-1}$ ) от солёности и температуры при атмосферном давлении (а), давления и температуры при  $S=35$  (б).

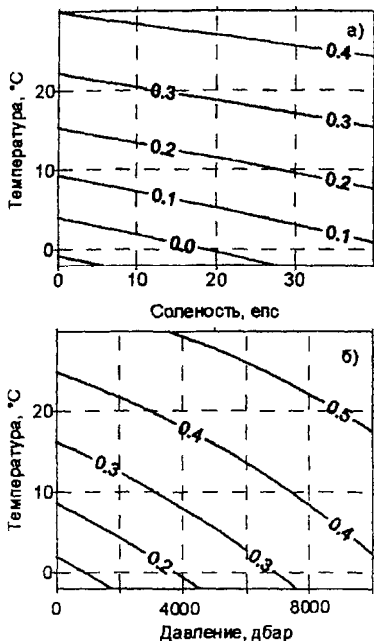


Рис.3.7.3. Изоткическая (термохалинная) производная  $\partial \rho / \partial T$  ( $\text{гс} \cdot \text{°C}^{-1}$ ) как функция солености и температуры при атмосферном давлении (а).

океанах. Учитывая важность температуры  $T_m$ , мы рассмотрим ее отдельно от других нелинейных свойств морской воды.

Температура наибольшей плотности  $T_m$  определяется как точка, в которой градиент термического расширения  $\left( \frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_{\text{стр}}$  переходит через

нуль (т.е. равен нулю). В связи с тем, что градиент термического расширения входит в формулы для коэффициента термического расширения  $\alpha$  (3.5.2) и адиабатического градиента температуры  $\Gamma$  (3.11.3), то с помощью их также можно найти температуры максимальный плотности.

Температура  $T_m$  чистой воды при атмосферном давлении равна  $3,982^\circ\text{C}$ , с увеличением давления она уменьшается. Для морской воды температура наибольшей плотности уменьшается как с увеличением

термическое расширение достигает наибольшего влияния в области высоких температур (и высоких соленостей).

### 3.8. Температура наибольшей плотности

В предыдущих пунктах было обращено внимание на то, что зависимость плотности (удельного объема) от температуры и солености является нелинейной. Такая зависимость обуславливает ряд нелинейных свойств морской воды (см. раздел 3.14). К ним относится и наличие у воды в определенном диапазоне солености максимума плотности. Однако важно знать не саму максимальную плотность, а температуру, при которой она достигается.

Большое значение температуры наибольшей плотности  $T_m$  объясняется ее значительным влиянием на устойчивость и перемешивание вод в морях и

давления, так и солёности (рис. 3.8.1). В условиях термодинамического равновесия экстремум плотности (удельного объема) существует только

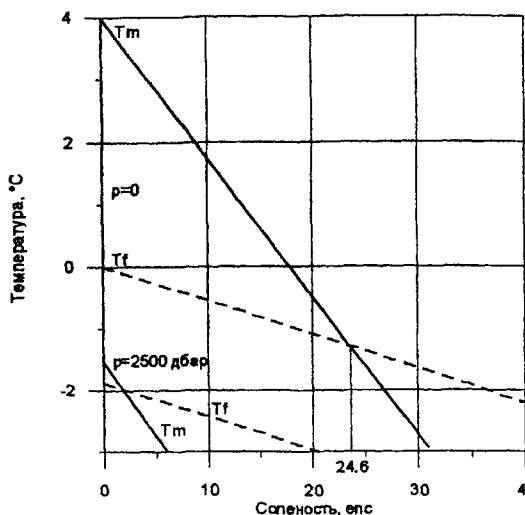


Рис. 3.8.1. Зависимость температуры наибольшей плотности  $T_m$  и температуры замерзания морской воды  $T_f$  (°C) от солёности при атмосферном давлении и давлении 2500 дбар.

в той области солёности и давления, в которой температура наибольшей плотности  $T_m$  больше или равна температуре замерзания  $T_f$  (см. раздел 3.9), т.е.  $T_m \geq T_f$  [Gebhart, Mollendorf, 1977]. Это обусловлено тем, что температура наибольшей плотности уменьшается с увеличением солёности и давления быстрее, чем температура  $T_f$ .<sup>1</sup> Предельное давление существования максимальной плотности в условиях термодинамического равновесия примерно равно 270 бар, при котором  $T_m = T_f = -2^\circ\text{C}$ . В областях, где  $T_m < T_f$ , термодинамическое равновесие не выполняется, так как замерзание начинается раньше достижения максимальной плотности при охлаждении.

Точка пересечения линий температуры наибольшей плотности и температуры замерзания ( $T_m = T_f$ ) называется критической. При атмосферном давлении (т.е. на поверхности) критическая точка

<sup>1</sup> Теоретическое объяснение этому факту может дать сравнение формул Кельвина (3.11.3) и Клаузиуса-Клапейрона (3.19.1), являющихся между собой аналитически.

наблюдается при солености 24,6 (рис. 3.8.1).<sup>1</sup> Морская вода с соленостью меньшей 24,6, как и пресная, имеет температуру наибольшей плотности выше температуры замерзания. При солености выше 24,6 соотношение температур  $T_m$  и  $T_f$  обратное. Однако в реальных условиях температура наибольшей плотности в этом случае не может быть достигнута, так как вода не охлаждается ниже температуры замерзания. По предложению Н.М.Книповича, эти два типа вод называются соответственно солоноватыми и морскими. С глубиной соленость критической точки уменьшается и становится равной нулю при давлении  $\approx 270$  бар [Gebhart, Mollendorf, 1977].

Различия в соотношениях температур  $T_m$  и  $T_f$  обуславливают различия в протекании некоторых процессов в солоноватых и морских водоемах, в частности процесса конвективного перемешивания. В солоноватых водах конвективное перемешивание начинается сразу при начале охлаждения поверхностных вод и продолжается до момента, когда температура охваченного ею слоя достигает температуры наибольшей плотности. Затем оно прекращается. В морских водах при охлаждении моря конвективное перемешивание не прекращается вплоть до достижения температуры замерзания, поэтому конвекция может достичь больших глубин.

Выше говорилось, что температуру наибольшей плотности можно определить, приняв  $\alpha=0$ . Тогда с учетом (3.5.2) и (3.5.14), и проведя некоторые упрощения, получим:

$$\frac{\partial \rho_{ST0}}{\partial T} = \frac{\rho}{K_{STp}} \left( \frac{\rho_{ST0}}{K_{STp}} \frac{\partial K_{STp}}{\partial T} + \frac{\partial \rho_{ST0}}{\partial T} \right). \quad (3.8.1)$$

Чтобы из уравнения (3.8.1) получить температуру наибольшей плотности, необходимо решить полученное уравнение (3.8.1) относительно температуры по заданным значениям солености и давления. Для его решения можно воспользоваться методами численного решения алгебраических уравнений [Архипкин, 1992].

Вычислить температуру наибольшей плотности можно также и по эмпирической формуле Колдуэлла [Caldwell, 1978]:

$$T_m(S, p) = 3,982 - 0,2229S - 0,02004p \cdot \\ \cdot \left( 1 + 3,76 \cdot 10^{-3} S \right) \left( 1 + 4,02 \cdot 10^{-4} p \right), \quad (3.8.2)$$

где  $S$  – соленость, ‰;  $p$  – давление, бары. Отметим, что  $T_m$  по Колдуэллу ниже, чем по данным УС-80 примерно на  $0,1-0,2^\circ\text{C}$  в

<sup>1</sup> По Гелланд-Гансену  $T_m = T_f$  при  $S = 24,7\text{‰}$  (при атмосферном давлении).

диапазоне практической солености от 0 до 40 епс при атмосферном давлении.

### 3.9. Теплоемкость морской воды

Теплоемкость относится к калорическим свойствам термодинамических систем, так как для ее определения необходимо знать внутреннюю энергию системы.<sup>1</sup> Под *теплоемкостью* подразумевается количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы на один градус (1°C или 1K), т.е.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.9.1)$$

Размерность теплоемкости в СИ: (Дж·К<sup>-1</sup>). Отметим, что теплоемкость не является функцией состояния системы, так как количество теплоты  $\delta Q$ , необходимое для изменения температуры системы на  $dT$ , зависит от характера протекающего при этом процесса. Это означает, что при нагревании одна и та же система в зависимости от происходящего в ней процесса обладает различными теплоемкостями. Численно величина  $C$  изменяется в широких пределах. Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  и постоянном объеме  $C_v$ .

Первое начало термодинамики позволяет найти значения различных теплоемкостей и установить связь между ними, если известны калорическое (2.2.2) и термические (2.2.3) уравнения состояния системы. В случае сложных систем с несколькими компонентами, когда внутренняя энергия зависит от внешних параметров  $a_i$  и температуры  $T$ , а работа может быть получена в соответствии с (2.1.1), первое начало термодинамики выглядит так:

$$\begin{aligned} \delta Q = dU + \delta W = & \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_j \neq a_i, T} da_i + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \\ & + \sum_k^R \mu_k dN_k = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_j \neq a_i, T} + A_i \right] da_i + \sum_{k=1}^R \mu_k dN_k. \end{aligned} \quad (3.9.2)$$

<sup>1</sup> Помимо теплоемкости, другой важной калорической величиной является теплота изотермического изменения какого-либо внешнего параметра системы (например, объема) – количество теплоты, необходимое для увеличения этого параметра на единицу при постоянстве температуры и внешних параметров.



Тогда, разделив выражение (3.9.2) на  $dT$ , получим:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} + \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_j \neq a_i, T} + A_i \right] \frac{da_i}{dT} + \sum_{k=1}^R \mu_k \frac{dN_k}{dT}. \quad (3.9.3)$$

Применим уравнение (3.9.3) к морской воде как двухкомпонентной системе, находящейся под действием только равностороннего давления:

$$c = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{v, S} + \left[ \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_{T, S} + p \right] \frac{dv}{dT} + \mu \frac{dS}{dT}. \quad (3.9.4)$$

Выражение (3.9.4) записано в удельных величинах, где  $c$  – удельная теплоемкость  $\left( c = \frac{C}{M} \right)$ , определяющая количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы морской воды на один градус (размерность в СИ: Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).

Приняв постоянными объем и соленость, из (3.9.4) получим удельную теплоемкость морской воды при постоянном объеме и постоянной солености:

$$c_{v, S} = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{v, S}. \quad (3.9.5)$$

Удельную теплоемкость морской воды при постоянном давлении и постоянной солености можно найти из уравнения (3.9.4):

$$c_{p, S} = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{v, S} + \left[ \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_{T, S} + p \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, S} \quad (3.9.6)$$

или, принимая во внимание (3.9.5),

$$c_{p, S} = c_{v, S} + \left[ \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_{T, S} + p \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, S}. \quad (3.9.7)$$

Из уравнения (3.9.5) следует, что для определения  $c_v$  надо знать лишь калорическое уравнение состояния. Для определения же  $c_p$  необходимы как термические, так и калорическое уравнения состояния системы. Чтобы избавиться в выражении для  $c_p$  от калорического уравнения (т.е. от внутренней энергии), воспользуемся вторым началом

термодинамики, с помощью которого можно установить связь между термическими и калорическим уравнениями состояния. Действительно, из основного уравнения термодинамики для морской воды (3.1.9) находим (раскрывая полный дифференциал  $ds$ ):

$$d\eta^* = \frac{ds + pdv - \mu dS}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{v,S} dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_{T,S} + p \right] dv - \frac{\mu}{T} dS. \quad (3.9.8)$$

Сравнивая (3.9.8) с

$$d\eta^* = \left( \frac{d\eta^*}{dT} \right)_{S,v} dT + \left( \frac{d\eta^*}{dv} \right)_{S,T} dv + \left( \frac{d\eta^*}{dS} \right)_{T,v} dS, \quad (3.9.9)$$

имеем:

$$\left( \frac{\partial \eta^*}{\partial T} \right)_{v,S} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{v,S}; \quad (3.9.10)$$

$$\left( \frac{\partial \eta^*}{\partial v} \right)_{T,S} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_{T,S} + p \right]. \quad (3.9.11)$$

Продифференцировав (3.9.10) по  $v$ , а (3.9.11) по  $T$  и учитывая, что  $\frac{\partial^2 \eta^*}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 \eta^*}{\partial T \partial v}$ , получим:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{v,S} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_{T,S} + p \right] \right\},$$

или

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,S} = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_{T,S} + p. \quad (3.9.12)$$

Подставляя (3.9.12) в (3.9.7), имеем:

$$c_{p,S} - c_{v,S} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,S} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S}. \quad (3.9.13)$$

Выражение (3.9.13) можно вычислить, если заданы две функции состояния  $p$  и  $v$ , что не всегда возможно. Поэтому преобразуем (3.9.13) к виду, в который входит только удельный объем. Для этого, умножая и деля правую часть (3.9.13) на  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S}$ , получим:

$$c_{p,S} - c_{v,S} = T \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S}^2}{\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{v,S} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S}}.$$

Откуда на основании тождества<sup>1</sup>

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{v,S} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T,S} = -1, \quad (3.9.14)$$

следует уравнение:

$$c_{p,S} - c_{v,S} = -T \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S}^2}{\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,S}}. \quad (3.9.15)$$

---

<sup>1</sup> Это тождество следует из второго исходного положения термодинамики (см. раздел 2.2). Из него вытекает существование термического уравнения состояния, например,  $p = p(v, T)$ . Откуда  $dp = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT$ .

При  $dp = 0$  получаем:  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_p = 0$  и

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -1.$$

Таким образом, зная теперь только уравнение состояния морской воды  $v = v(S, T, p)$ , можно вычислить разность теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме.

Из (3.9.15) легко определяется и их отношение:

$$\gamma = \frac{c_{p,S}}{c_{v,S}} = \left[ 1 + \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S}^2}{c_{p,S} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,S}} \right]^{-1} = \left[ 1 + \frac{T}{c_{p,S}} v \frac{\alpha^2}{\kappa} \right]^{-1}. \quad (3.9.16)$$

Для морской воды отношение  $c_{p,S}/c_{v,S}$  близко к единице.<sup>1</sup>

Выражение (3.9.15) перепишем в следующем виде<sup>2</sup>:

$$c_{p,S} - c_{v,S} = \frac{T v \alpha^2}{\kappa}. \quad (3.9.17)$$

В случае устойчивого равновесного состояния системы, т.е. когда  $\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,S} < 0$ , а  $\kappa > 0$ , из уравнения (3.9.17) находим, что  $c_{p,S} \geq c_{v,S}$ .<sup>3</sup>

Равенство выполняется при  $\alpha = 0$ . Например, для пресной воды  $\alpha = 0$  при температуре 4°C и стандартном атмосферном давлении. При этих значениях ее плотность максимальна, а  $\alpha$  меняет знак. Для солоноватых вод ( $0 < S \leq 24.6$ )  $\alpha = 0$  при температуре наибольшей плотности. В случае морских вод ( $S > 24.6$ ), равенство  $c_{p,S} = c_{v,S}$  никогда не достигается, так как  $\alpha > 0$  при всех температурах.

<sup>1</sup>Одним из самых точных экспериментальных способов определения  $\gamma$  является измерение скорости звука в морской воде.

<sup>2</sup>Надо помнить, что если коэффициент изотермической сжимаемости  $\kappa$  дан в дин/б<sup>2</sup>, то правые части выражений (3.9.16) и (3.9.17) надо умножить на переводной множитель 10<sup>4</sup>.

<sup>3</sup>Физически это объяснимо. При постоянном давлении для нагревания системы на градус необходимо больше тепла, чем при постоянном объеме, так как в первом случае часть тепла системы идет на совершение работы, которая происходит вследствие увеличения объема.

В заключение теоретического описания понятия теплоемкости, кратко остановимся на ее связи с некоторыми термодинамическими потенциалами.

Из определений энтропии (2.4.3) и теплоемкости (3.9.1) следует:

$$c = T \frac{d\eta^*}{dT}. \quad (3.9.18)$$

Из (3.1.12) видно, что при изобарических процессах и постоянной солености изменение энтальпии равно:

$$(dh)_{p,s} = (Td\eta^*)_{p,s} = (\delta Q)_{p,s} = c_{p,s}dT. \quad (3.9.19)$$

Отсюда:

$$c_{p,s} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,s}. \quad (3.9.20)$$

Продифференцировав уравнение (2.5.19), по энтропии при постоянном давлении и постоянной солености, имеем:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \eta^*} \right)_{p,s} = \left( \frac{\partial^2 h}{\partial \eta^{*2}} \right)_{p,s}. \quad (3.9.21)$$

Сравнивая выражения (3.9.18), (3.9.20) и (3.9.21), получим:

$$c_{p,s} = T \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial T} \right)_{p,s}. \quad (3.9.22)$$

Наконец, из уравнений (3.9.5) и (3.9.10) следует:

$$c_{v,s} = T \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial T} \right)_{v,s}. \quad (3.9.23)$$

С помощью формул (3.9.22) и (3.9.23) устанавливаются зависимости теплоемкостей от давления и удельного объема. Продифференцировав (3.9.22) по давлению при постоянной температуре и постоянной солености, меняя затем порядок дифференцирования и используя соотношение Масквелла (2.5.15), имеем:

$$\left(\frac{\partial c_{p,s}}{\partial p}\right)_{T,s} = T \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \eta^*}{\partial T}\right)_{p,s} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \eta^*}{\partial p}\right)_{p,s} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_{p,s}. \quad (3.9.24)$$

Аналогично можно получить зависимость  $c_v$  от удельного объема, используя соотношение взаимности (2.5.11):

$$\left(\frac{\partial c_{v,s}}{\partial v}\right)_{T,s} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v,s}. \quad (3.9.25)$$

Могут быть получены и другие производные теплоемкостей, но они не представляют практического интереса.

Первые исследования теплоемкости морской воды были проведены в 1889 г. Туле и Шевалье. Несмотря на недостоверность их результатов, данные, полученные ими, применялись в океанологии более 50 лет. В 1959 г. Коксом и Смитом были проделаны точные лабораторные опыты по определению теплоемкости, на основании которых были опубликованы данные по удельной теплоемкости  $c_p$  морской воды при различных значениях температуры, солёности и атмосферном давлении. Опыты по определению удельной теплоемкости морской воды проводились также Коннорсом [Connors, 1970], Бромлеем и др.

Самые современные исследования удельной теплоемкости растворов стандартной морской воды были проведены Миллером и др. [Millero, Leung, 1976]. Данные этих авторов, нормированные на температуру по МПШТ-68, приведены в новых Международных Океанографических Таблицах [International Oceanographic Tables, 1986].

Удельная теплоемкость при атмосферном давлении рассчитывается по эмпирической формуле:

$$c_p(S, T, 0) = \sum_{i=0}^4 a_i T^i + S \sum_{i=0}^2 b_i T^i + S^{3/2} \sum_{i=0}^2 c_i T^i, \quad (3.9.26)$$

где<sup>1</sup>  $a_0 = 4.2174 \cdot 10^3$ ,  $a_1 = -3.720283$ ,  $a_2 = 0.1412855$ ,  $a_3 = -2.654387 \cdot 10^{-3}$ ,  $a_4 = 2.093236 \cdot 10^{-5}$ ,  $b_0 = -7.643575$ ,  $b_1 = 0.1072763$ ,  $b_2 = -1.38385 \cdot 10^{-3}$ ,  $c_0 = 0.1770383$ ,  $c_1 = -4.07718 \cdot 10^{-3}$ ,  $c_2 = 5.148 \cdot 10^{-5}$ .

Формула справедлива в следующих диапазонах солёности и температуры:  $0 \leq S \leq 40$ ,  $0 \leq T \leq 35^\circ\text{C}$ .<sup>2</sup> Стандартное отклонение

<sup>1</sup> Коэффициенты в уравнении (3.9.26) приведены в соответствие с системой СИ, МПШТ-68 и ПШС-78 [Fofonoff, Millard, 1983]

<sup>2</sup> Проверочное значение  $c_p = 3980.0513 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при  $S=40$ ,  $T=35^\circ\text{C}$

данных, полученных по формуле (3.9.26) составляет  $0.5 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Зависимость  $c_p$  от солености и температуры при атмосферном давлении приведена на рис.3.9.1.

Зависимость удельной теплоемкости  $c_p$  от давления не может быть измерена непосредственно. Ее можно получить интегрированием уравнения (3.9.24):

$$\int_0^p \frac{\partial c_{p,S}}{\partial p} dp = - \int_0^p T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_{p,S} dp. \quad (3.9.27)$$

Откуда следует, что:

$$c_p(S, T, p) = c_p(S, T, 0) - \int_0^p T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_{p,S} dp. \quad (3.9.28)$$

Второй член в правой части (3.9.28) отражает зависимость удельной теплоемкости от давления. В работе [Fofonoff, Millard, 1983] по табличным значениям этого члена с помощью метода наименьших квадратов получена его аппроксимация степенными полиномами. В результате уравнение (3.9.28) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} c_p(S, T, p) = & c_p(S, T, 0) + p \sum_{i=0}^4 a_i T^i + p^2 \sum_{i=0}^4 b_i T^i + p^3 \sum_{i=0}^3 c_i T^i + \\ & + Sp \sum_{i=0}^4 d_i T^i + S^{3/2} p \sum_{i=0}^2 e_i T^i + Sp^2 \sum_{i=0}^3 f_i T^i + g_0 S^{3/2} p^2 + \\ & + Sp^3 \sum_{i=0}^2 h_i T^i + k_1 TS^{3/2} p^3, \end{aligned} \quad (3.9.29)$$

где  $a_0 = -4.9592 \cdot 10^{-1}$ ,  $a_1 = 1.45747 \cdot 10^{-2}$ ,  $a_2 = -3.13885 \cdot 10^{-4}$ ,  $a_3 = 2.0357 \cdot 10^{-6}$ ,  $a_4 = 1.7168 \cdot 10^{-8}$ ,  $b_0 = 2.4931 \cdot 10^{-4}$ ,  $b_1 = -1.08645 \cdot 10^{-5}$ ,  $b_2 = 2.87533 \cdot 10^{-7}$ ,  $b_3 = -4.0027 \cdot 10^{-9}$ ,  $b_4 = 2.2956 \cdot 10^{-11}$ ,  $c_0 = -5.422 \cdot 10^{-8}$ ,  $c_1 = 2.6380 \cdot 10^{-9}$ ,  $c_2 = -6.5637 \cdot 10^{-11}$ ,  $c_3 = 6.136 \cdot 10^{-13}$ ,  $d_0 = 4.9247 \cdot 10^{-3}$ ,  $d_1 = -1.28315 \cdot 10^{-4}$ ,  $d_2 = 9.802 \cdot 10^{-7}$ ,  $d_3 = 2.5941 \cdot 10^{-8}$ ,  $d_4 = -2.9179 \cdot 10^{-10}$ ,  $e_0 = -1.2331 \cdot 10^{-4}$ ,  $e_1 = -1.517 \cdot 10^{-6}$ ,  $e_2 = 3.122 \cdot 10^{-8}$ ,  $f_0 = -2.9558 \cdot 10^{-8}$ ,  $f_1 = 1.17054 \cdot 10^{-7}$ ,  $f_2 = -2.3905 \cdot 10^{-9}$ ,  $f_3 = 1.8448 \cdot 10^{-11}$ ,  $h_0 = 5.540 \cdot 10^{-10}$ ,  $h_1 = -1.7682 \cdot 10^{-11}$ ,  $h_2 = 3.513 \cdot 10^{-13}$ ,  $k_1 = -1.4300 \cdot 10^{-12}$ ,  $p$  - давление, бары.

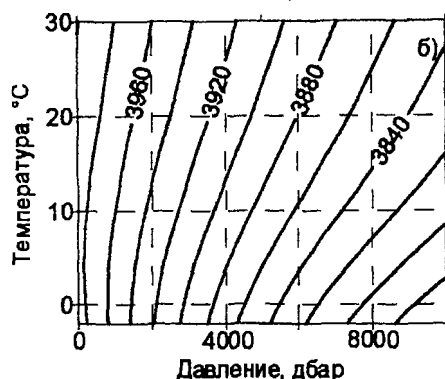
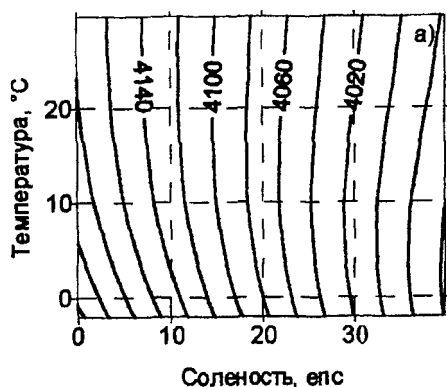


Рис.3.9.1. Зависимость удельной теплоемкости  $c_p$  ( $\text{Дж} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) от солености и температуры при атмосферном давлении (а), давления и температуры при  $S=35$  (б).

Формула (3.9.29) справедлива в диапазоне:  $0 \leq S \leq 40$ ,  $0 \leq T \leq 35^\circ\text{C}$ ,  $0 \leq p \leq 1000$  бар. Проверочное значение:  $c_p = 3849.50 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  при  $S = 40$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$  и  $p = 1000$  бар. Стандартное отклонение теплоемкостей, полученных по полиному, от теплоемкостей, вычисленных прямым интегрированием, меньше  $0,1 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

### 3.10. Сжимаемость морских вод

Сжимаемость морских вод имеет большое значение в процессах, происходящих в океане. В частности, изменения плотности, связанные со сжимаемостью, существенно влияют на динамику течений; обуславливают значительные адиабатические градиенты температуры в глубинах океана.

Сжимаемость воды относительно невелика. Удельный объем океанской воды

под давлением 1000 бар уменьшается приблизительно всего на 4% относительно удельного объема при атмосферном давлении.

Сжимаемость морской воды под давлением характеризуется коэффициентом изотермической (изохалинной) сжимаемостью (3.5.4). Так как удельный объем воды зависит от температуры, солености и давления, коэффициент сжимаемости также зависит от этих параметров (рис.3.10.1).

В практике иногда используется *средний коэффициент сжимаемости*  $\mu$  (в интервале от 0 до  $p$ ), входящий в уравнение состояния (3.5.12). Дифференцируя (3.5.12) по давлению и подставляя результат в (3.5.4), получаем:



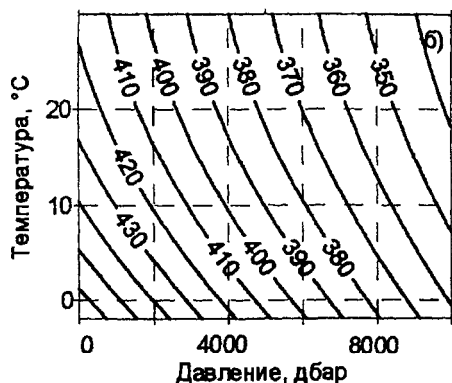
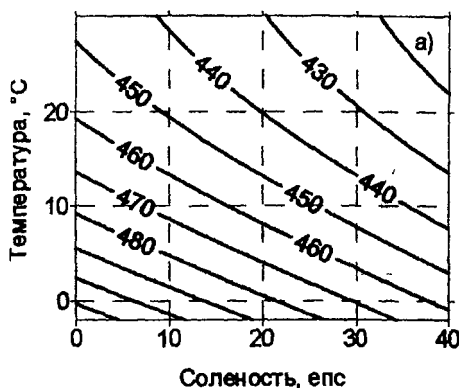


Рис.3.10.1. Коэффициент изотермической сжимаемости  $10^8 k$  (дбар<sup>-1</sup>) как функция солёности и температуры при атмосферном давлении (а), давления и температуры при  $S=35$  (б).

Итак, имеем:

$$\frac{\partial \rho_{STp}}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{1}{v_{STp}} \right) = -\frac{1}{v_{STp}^2} \frac{\partial v_{STp}}{\partial p} = \frac{\kappa}{v_{STp}} \quad (3.10.3)$$

$$\kappa = \frac{\mu + p \frac{d\mu}{dp}}{1 - \mu p} \quad (3.10.1)$$

Отметим, что при атмосферном давлении ( $p=0$ ) коэффициенты равны:  $\kappa_{ST0} = \mu_{ST0}$ .

Величина, обратная коэффициенту изотермической сжимаемости, называется изотермическим (объемным) модулем упругости<sup>1</sup>

$$K = \frac{1}{\kappa} = -v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T,S} \quad (3.10.2)$$

Объемный модуль упругости  $K$  непосредственно измеряется при инструментальном определении сжимаемости морской воды. Его зависимость от параметров состояния определяется эмпирической формулой (3.5.17).

Исследуем влияние давления на плотность при постоянной температуре и постоянной солёности, т.е. изотермический градиент плотности по давлению.

<sup>1</sup> В практике иногда используется и другой модуль упругости – адиабатический:

$$K_a = -v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\eta^*, S}$$

или, учитывая (3.10.1) и (3.5.12):

$$\frac{\partial \rho_{\text{стр}}}{\partial p} = \frac{\mu + p \frac{d\mu}{dp}}{v_{\text{сто}} (1 - \mu p)^2}. \quad (3.10.4)$$

Из уравнения (3.10.4) следует, что изотермический градиент плотности при атмосферном давлении ( $p=0$ ) равен:

$$\frac{\partial \rho_{\text{сто}}}{\partial p} = \frac{\mu}{v_{\text{сто}}}. \quad (3.10.5)$$

Далее, найдем полную производную плотности:

$$\frac{dp}{dp} = \frac{\partial p}{\partial S} \frac{dS}{dp} + \frac{\partial p}{\partial T} \frac{dT}{dp} + \frac{\partial p}{\partial p}, \quad (3.10.6)$$

где  $T = \theta + \Delta T_a$  - температура *in situ*;  $\theta$  - потенциальная температура;  $\Delta T_a$  - адиабатическая поправка температуры.

Рассмотрим сначала однородный сжимаемый океан, в котором соленость и температура *in situ* с глубиной не меняются, т.е. примем  $dT/dp = 0$  и  $dS/dp = 0$ .

Тогда из (3.10.6) получим:

$$\frac{dp}{dp} = \frac{\partial p}{\partial p}. \quad (3.10.7)$$

Из выражения (3.10.7) следует, что барический (изотермический) градиент плотности *in situ* характеризует изменение плотности, вызванное только давлением, т.е. сжимаемостью морской воды.

В реальном океане при увеличении давления имеет место не только повышение плотности воды вследствие ее сжатия, но и повышение температуры, названное адиабатическим. Это повышение температуры и происходит вследствие уменьшения расстояния между молекулами воды при сжатии, что увеличивает вероятность их столкновения. Согласно кинетической теории, это и определяет повышение температуры воды, что в свою очередь, отражается в некотором уменьшении плотности в случае  $\alpha > 0$ .

Учитывая это, рассмотрим однородный сжимаемый океан, в котором соленость и потенциальная температура с глубиной не меняются:  $dS/dp = 0$  и  $d\theta/dp = 0$ . Из уравнения (3.10.6) получим:

$$\left(\frac{dp}{dp}\right)_a = \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_{\theta,s} + \frac{\partial p}{\partial T} \left(\frac{dT}{dp}\right)_a, \quad (3.10.8)$$

где первый член в правой части представляет изотермический (барический) градиент плотности;  $\left(\frac{dT}{dp}\right)_a$  - адиабатический градиент температуры, определяемый формулой Кельвина (см. след. раздел).

Величина  $\left(\frac{dp}{dp}\right)_a$  называется *адиабатическим градиентом плотности (адиабатической сжимаемостью)* и определяет ту часть изменения плотности морской воды, которая вызвана как барическими, так и адиабатическими эффектами. Эта составляющая практически не зависит от термохалинной структуры океана.

Коэффициент адиабатической сжимаемости

$$\kappa_a = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\eta^*,s} \quad (3.10.9)$$

связан с изотермическим следующим термодинамическим соотношением:

$$\kappa_a = \kappa - \frac{T v \alpha^2}{c_p} = \kappa - \Gamma \alpha, \quad (3.10.10)$$

где  $\Gamma$  - адиабатический градиент температуры (см. раздел 3.11). Соотношение (3.10.10) можно получить, если в уравнение (3.10.8) подставить формулы (3.5.4) и (3.11.3).

В заключение этого раздела отметим, что при полной нежимаемости воды средний уровень Мирового океана был бы выше приблизительно на 30 метров.

### 3.11. Адиабатический градиент температуры. Потенциальная температура

Выше уже говорилось, что процессы, протекающие без обмена теплом между системой и окружающей средой, называются адиабатическими. *Адиабатический градиент температуры* определяется как изменение температуры на единицу давления при адиабатическом изменении давления. Он имеет большое значение в физической океанологии, так как используется при определении

потенциальных температур, вычисления устойчивости, скорости распространения звука и др.

Для определения адиабатического градиента температуры воспользуемся методом термодинамических потенциалов. Найдем полный дифференциал удельной энтропии в переменных  $S$ ,  $T$  и  $p$ :

$$d\eta^* = \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial T} \right)_{p,S} dT + \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial p} \right)_{T,S} dp + \left( \frac{\partial \eta^*}{\partial S} \right)_{T,p} dS. \quad (3.11.1)$$

Подставляя в (3.11.1) соотношения Максвелла (2.5.15) и (3.11.9), а также выражение для удельной теплоемкости при постоянном давлении (и постоянной солености) (3.9.22), получим:

$$d\eta^* = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,S} dp - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,S} dS. \quad (3.11.2)$$

При равновесном адиабатическом процессе энтропия  $\eta^*$  и соленость  $S$  объема морской воды остаются неизменными, т.е.  $d\eta^* = 0$  и  $dS = 0$ . Тогда из уравнения (3.11.2) следует формула Кельвина:

$$\Gamma = \left( \frac{dT}{dp} \right)_{\eta^*,S} = \frac{T}{c_p} \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{Tv}{c_p} \alpha. \quad (3.11.3)$$

где  $T$  – абсолютная температура, К;  $c_p$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Из формулы (3.11.3) видно, что знак адиабатического градиента температуры определяется знаком производной  $\partial v / \partial T$ . При атмосферном давлении градиент  $\Gamma$  отрицателен только в области температур, лежащих ниже температуры наибольшей плотности. В связи с тем, что  $\partial v / \partial T = f(S, T, p)$  и  $c_p = f(S, T, p)$ , адиабатический градиент температуры также является функцией солености, температуры и давления (рис.3.11.1).

Адиабатический градиент температуры  $\Gamma$  можно рассчитать по формуле (3.11.3), воспользовавшись эмпирическим выражением для удельной теплоемкости  $c_p$  (3.9.29) и уравнением состояния, например, УС-80 (3.5.14) [Мамаев, Архипкин, 1987]. Для этого подставим в (3.12.3) выражение для частной производной удельного объема по температуре, тогда:

$$\Gamma = \frac{T}{c_p} \frac{\partial v}{\partial T} = - \frac{T}{c_p \rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} =$$

$$= - \frac{T}{c_p} \frac{\left[ K_{STp} (K_{STp} - p) \frac{\partial \rho_{STp}}{\partial T} - \rho_{ST0} \rho \frac{\partial K_{STp}}{\partial T} \right]}{(\rho_{ST0} K_{STp})^2} \quad (3.11.4)$$

Вычислить адиабатический градиент температуры можно также с помощью эмпирических формул, например, формулы Брайдена [Bryden, 1973]:

$$\Gamma(S, T, p) = \sum_{i=0}^3 a_i T^i + (b_0 + b_1 T)(S - 35) +$$

$$+ p \left[ \sum_{i=0}^3 c_i T^i + (d_0 + d_1 T)(S - 35) \right] + p^2 \sum_{i=0}^2 e_i T^i, \quad (3.11.5)$$

где  $a_0 = 3.5803 \cdot 10^{-5}$ ,  $a_1 = 8.52587 \cdot 10^{-6}$ ,  $a_2 = -6.83605 \cdot 10^{-8}$ ,  $a_3 = 6.6228 \cdot 10^{-10}$ ,  $b_0 = 1.8932 \cdot 10^{-6}$ ,  $b_1 = -4.23935 \cdot 10^{-8}$ ,  $c_0 = 1.8741 \cdot 10^{-8}$ ,  $c_1 = -6.7795 \cdot 10^{-10}$ ,  $c_2 = 8.7330 \cdot 10^{-12}$ ,  $c_3 = -5.4481 \cdot 10^{-14}$ ,  $d_0 = -1.1351 \cdot 10^{-10}$ ,  $d_1 = 2.7759 \cdot 10^{-12}$ ,  $e_0 = -4.6206 \cdot 10^{-13}$ ,  $e_1 = 1.8676 \cdot 10^{-14}$ ,  $e_2 = -2.1687 \cdot 10^{-16}$ ,  $p$  — давление в дбарах,  $T$  — температура в °C.

Формула справедлива в диапазоне солёности от 30 до 40 епс, температуры от 2°C до 30°C и давления от 0 до 10000 дбар.

Как указывалось выше, температура *in situ* может быть представлена в виде суммы так называемой потенциальной температуры  $\theta$  и адиабатической поправки  $\Delta T_a$ :

$$T_{in situ} = \theta + \Delta T_a. \quad (3.11.6)$$

Потенциальной температурой  $\theta$ , по Гелланд-Гансену, называется температура, которую вода адиабатически воспримет, если давление сравняется с атмосферным, другими словами, если частица будет поднята с глубины (*in situ*) к поверхности моря без обмена теплом с окружающей средой [Мамаев, 1963]. В более общем смысле под потенциальной температурой подразумевается температура, которую будет иметь частица воды при адиабатическом перемещении ее с исходного уровня на некоторый другой уровень. Потенциальную температуру можно получить из формулы (3.11.6), если известно адиабатическое изменение температуры в пределах того вертикального расстояния, которое должна пройти частица. Это изменение находится интегрированием уравнения (3.11.3) при  $\eta^* = \text{const}$ . Тогда:

$$\theta = (S, T, p_{in situ}, p_0) = T_{in situ} - \int_{p_{in situ}}^{p_0} \Gamma(\theta', S, p) dp, \quad (3.11.7)$$

где

$$\theta' = T_{in situ} - \int_p^{p'} \Gamma(\theta, S, p) dp, \quad (3.11.8)$$

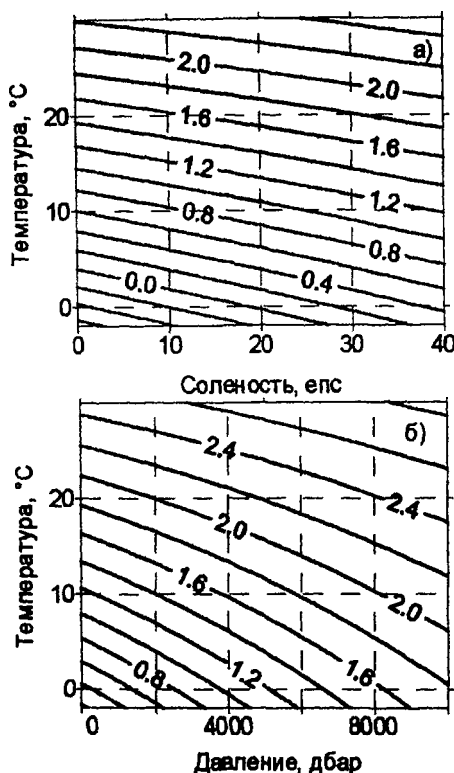


Рис.3.11.1. Адиабатический градиент температуры  $10^4 \cdot \Gamma$  ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{дбар}^{-1}$ ) как функция солёности и температуры при атмосферном давлении (а), давления и температуры при  $S=35$  (б).

где  $p'$  - промежуточное давление, связанное с итерационной процедурой интегрирования.

Отметим, что интеграл в правой части уравнения (3.11.7), выражающий адиабатическое изменение температуры, зависит от температуры, которая в свою очередь меняется с изменением давления при интегрировании, поэтому сам процесс интегрирования оказывается итерационным [Fofonoff, 1977; Fofonoff, Millard, 1983]. В качестве примера приведем процедуру вычисления потенциальной температуры с помощью метода Рунге-Кутты четвертого порядка. Пусть  $S$ ,  $T$ ,  $p$  — значения *in situ*, требуется найти потенциальную температуру  $\theta$  на уровне с давлением  $p_0$ . Имеем:

$$\Delta p = p_0 - p;$$

$$\Delta \theta_1 = \Delta p \cdot \Gamma(S, T, p), \quad \theta_1 = T + \frac{1}{2} \Delta \theta_1;$$

$$\Delta\theta_2 = \Delta p \cdot \Gamma\left(S, \theta_1, p + \frac{1}{2}\Delta p\right); \quad \theta_2 = \theta_1 + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)(\Delta\theta_2 - q_1),$$

$$\Delta\theta_3 = \Delta p \cdot \Gamma\left(S, \theta_2, p + \frac{1}{2}\Delta p\right); \quad \theta_3 = \theta_2 + \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)(\Delta\theta_3 - q_2),$$

$$\Delta\theta_4 = \Delta p \cdot \Gamma(S, \theta_3, p + \Delta p); \quad \theta_4 = \theta_3 + \frac{1}{6}(\Delta\theta_4 - 2q_3),$$

где  $q_1 = \Delta\theta_1$ ;

$$q_2 = (2 - \sqrt{2})\Delta\theta_2 + \left(-2 + \frac{3}{\sqrt{2}}\right)q_1; \quad q_3 = (2 + \sqrt{2})\Delta\theta_3 + \left(-2 - \frac{3}{\sqrt{2}}\right)q_2;$$

$$\theta(S, T, p, p_0) = \theta_4.$$

По данным Свердрупa [Sverdrup et al, 1942], вертикальное распределение температуры во впадинах Мирового океана очень близко к адиабатическому, и неустойчивости вод, по-видимому, практически не существует. На рис.3.11.2 изображено распределение истинных и потенциальных температур на океанологической станции, сделанной во впадине Минданао (глубина 10068 м) [Мамаев, 1987].

Понятие о потенциальной температуре и потенциальной плотности  $\rho_{\text{сп}}$  широко используется в термохалинном анализе водных масс, особенно при изучении глубинных вод. Это объясняется тем, что на больших глубинах температура *in situ* водных масс при движении вдоль дна переменной глубины (при

отсутствии геотермического потока тепла снизу) изменяется только за счет адиабатических процессов, в то время как потенциальная температура остается постоянной. Иначе говоря, потенциальная

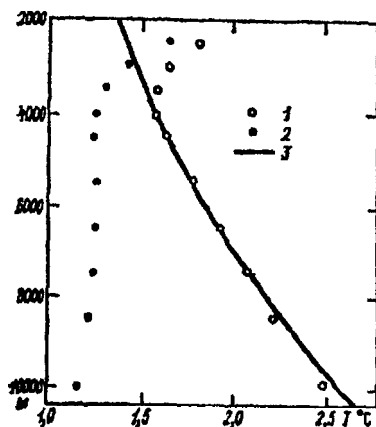


Рис.3.11.2. Распределение с глубиной истинных (1) и потенциальных (2) температур на океанологической станции во впадине Минданао. Кривая 3 соответствует адиабатическому изменению температуры с глубиной при постоянном значении потенциальной температуры  $\theta = 1,25^\circ\text{C}$  [Мамаев, 1987].

температура является индикатором определенной глубинной водной массы.

### 3.12. Скорость распространения звука

Вода является упругой средой, поэтому в ней хорошо распространяются продольные упругие колебания, например, звуковые. Механизм распространения звука заключается в том, что периодические сжатия и разрежения, создаваемые источником звука, передаются в виде продольных волн. Благодаря большой частоте сжатий и разрежений обмен теплом (и солями) в процессе распространения звука практически не происходит, вследствие чего этот процесс является адиабатическим. В связи с этим, чистая морская вода, с точки зрения акустики, аналогична идеальному газу.

Как известно из физики [Яворский, Детлаф, 1974], скорость распространения звука в сплошной упругой среде определяется формулой:

$$U = \sqrt{\frac{K}{\rho_0}} = \sqrt{\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{d\eta^*=0}}, \quad (3.12.1)$$

где  $K = \frac{1}{\kappa} = \rho \frac{dp}{d\rho}$  - объемный модуль упругости;  $\rho_0$  - плотность не возмущенной среды.

Для адиабатического процесса справедливо выражение:

$$\frac{dp}{d\rho} = \gamma \frac{p_0}{\rho_0}, \quad (3.12.2)$$

где  $p_0$  - давление в невозмущенном состоянии;  $\gamma = c_p/c_v$  - отношение теплоемкостей. Подставляя (3.12.2) в (3.12.1), получим формулу Лапласа:

$$U^2 = \gamma \frac{p_0}{\rho_0}. \quad (3.12.3)$$

В случае идеального газа  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{p}$ , откуда:

$$p = \frac{1}{\kappa}. \quad (3.12.4)$$

Уравнение (3.12.3) с учетом (3.12.4) будет иметь вид:



$$U^2 = \frac{\gamma p_0}{\kappa} = v_{\text{стр}} \frac{\gamma}{\kappa}. \quad (3.12.5)$$

Подставляя значения  $\kappa$  (3.5.4) и  $\gamma$  (3.9.16) в (3.12.5), получим уравнение для скорости распространения звука:

$$U^2 = - \frac{v_{\text{стр}}^2}{\frac{\partial v_{\text{стр}}}{\partial p} + \Gamma \frac{\partial v_{\text{стр}}}{\partial T}}, \quad (3.12.6)$$

где  $\Gamma$  - адиабатический градиент температуры. Так как в выражение для скорости распространения звука входит удельный объем, зависящий от солености, температуры и давления, то и скорость звука есть функция параметров  $U = U(S, T, p)$  состояния морской воды (рис.3.12.1).

Формула (3.12.6) применяется для расчета скорости звука и называется теоретической. Она была использована для составления известных таблиц скорости звука Метгьюза, а также таблиц Мамаева [Мамаев, Архипкин и др., 1987] и некоторых других.

Наряду с теоретической формулой (3.12.6), существуют эмпирические формулы определения скорости звука, основанные на современных лабораторных методах его измерения.

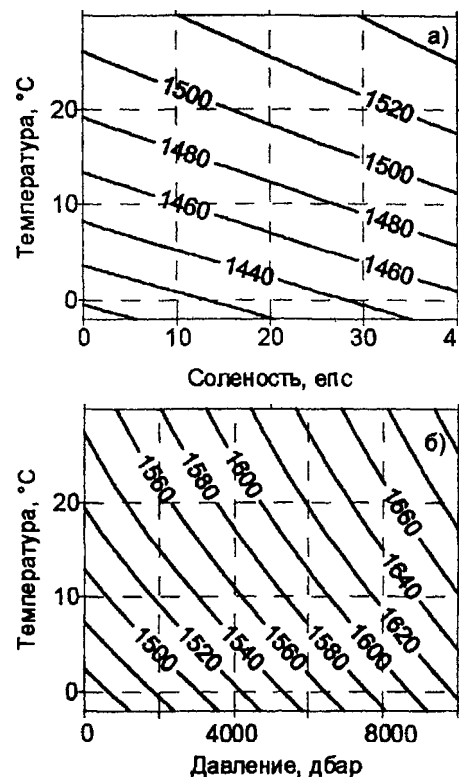


Рис.3.12.1. Зависимость скорости звука  $U$  ( $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ ) от солености и температуры при атмосферном давлении (а), давления и температуры при  $S=35$  (б).

Наиболее достоверными из них можно считать формулы Вильсона [Wilson, 1960], Дель Гроссо [Del Grosso, 1974] и Чена-Миллеро [Chen,

Millero, 1977]. Наиболее близкой по вычисленным значениям скорости звука к теоретическим с использованием УС-80 является последняя. Она имеет вид:

$$U(S, t, p) = C_w(t, p) + A(t, p)S + B(t, p)S^{3/2} + D(t, p)S^2, \quad (3.12.7)$$

где

$$C_w(t, p) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + a_4t^4 + a_5t^5 + \\ + (b_0 + b_1t + b_2t^2 + b_3t^3 + b_4t^4)p + (c_0 + c_1t + c_2t^2 + c_3t^3 + c_4t^4)p^2 + \\ + (d_0 + d_1t + d_2t^2)p^3,$$

$$a_0 = 1402.388, \quad a_1 = 5.03711, \quad a_2 = -5.80852 \cdot 10^{-2}, \quad a_3 = 3.3420 \cdot 10^{-4}, \\ a_4 = -1.47800 \cdot 10^{-6}, \quad a_5 = 3.1464 \cdot 10^{-9}, \quad b_0 = 0.153563, \quad b_1 = 6.8982 \cdot 10^{-4}, \\ b_2 = -8.1788 \cdot 10^{-6}, \quad b_3 = 1.3621 \cdot 10^{-7}, \quad b_4 = -6.1185 \cdot 10^{-10}, \quad c_0 = 3.1260 \cdot 10^{-5}, \\ c_1 = -1.7107 \cdot 10^{-6}, \quad c_2 = 2.5974 \cdot 10^{-8}, \quad c_3 = -2.5335 \cdot 10^{-10}, \quad c_4 = 1.0405 \cdot 10^{-12}, \\ d_0 = -9.7729 \cdot 10^{-9}, \quad d_1 = 3.8504 \cdot 10^{-10}, \quad d_2 = -2.3643 \cdot 10^{-12},$$

$$A(t, p) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + a_4t^4 + \\ + (b_0 + b_1t + b_2t^2 + b_3t^3 + b_4t^4)p + (c_0 + c_1t + c_2t^2 + c_3t^3)p^2 + \\ + (d_0 + d_1t + d_2t^2)p^3,$$

$$a_0 = 1.389, \quad a_1 = -1.262 \cdot 10^{-2}, \quad a_2 = 7.164 \cdot 10^{-5}, \quad a_3 = 2.006 \cdot 10^{-6}, \quad a_4 = -3.21 \cdot 10^{-8}, \\ b_0 = 9.4742 \cdot 10^{-5}, \quad b_1 = -1.2580 \cdot 10^{-5}, \quad b_2 = -6.4885 \cdot 10^{-8}, \quad b_3 = 1.0507 \cdot 10^{-8}, \\ b_4 = -2.0122 \cdot 10^{-10}, \quad c_0 = -3.9064 \cdot 10^{-7}, \quad c_1 = 9.1041 \cdot 10^{-9}, \quad c_2 = -1.6002 \cdot 10^{-10}, \\ c_3 = 7.988 \cdot 10^{-12}, \quad d_0 = 1.100 \cdot 10^{-10}, \quad d_1 = 6.649 \cdot 10^{-12}, \quad d_2 = -3.389 \cdot 10^{-13},$$

$$B(t, p) = a_0 + a_1t + (b_0 + b_1t)p,$$

$$a_0 = -1.922 \cdot 10^{-2}, \quad a_1 = -4.42 \cdot 10^{-5}, \quad b_0 = 7.3637 \cdot 10^{-5}, \quad b_1 = 1.7945 \cdot 10^{-7};$$

$$D(t, p) = a + bp,$$

$$a = 1.727 \cdot 10^{-3}, \quad b = -7.9836 \cdot 10^{-6}. \text{ Давление } p \text{ входит в (3.12.7) в барах.}$$

В недавней работе этих же авторов [Chen, Millero, Li, 1994] дается новая версия этой формулы, отличающаяся от (3.12.7) только одним поправочным членом:

$$U^*(S, T, p) = U(S, T, p) - [(-2,19 \cdot 10^{-4}T + 1,4 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,0029)p + \\ (3,47 \cdot 10^{-7}T - 2,59 \cdot 10^{-8}T^2 - 4,76 \cdot 10^{-6})p^2 + 2,68 \cdot 10^{-9}p^3]. \quad (3.12.8)$$

Формула (3.12.8) справедлива в диапазоне солёности от 0 до 40 епс (ПШС-78), температуры от 0 до 40°C (МШПТ-68) и давления от 0 до 1000 бар.

Изменение температуры морской воды вносит в изменение скорости распространения звука наибольший вклад. При ее увеличении увеличивается модуль упругости  $K$  и уменьшается плотность  $\rho_0$ , что приводит, согласно (3.12.1), к увеличению скорости звука. При этом, изменение скорости при изменении температуры на  $1^\circ$  уменьшается при высоких температурах по сравнению с низкими.

Соленость оказывает меньшее влияние на скорость звука. Отмечено, что соли, содержащиеся в морской воде, по-разному влияют на сжимаемость, т.е. на  $K$ , следовательно, и на скорость звука. При повышении солености, также как и при увеличении температуры, скорость звука увеличивается. Скорость звука увеличивается и при повышении давления.

Среднее значение скорости звука в Мировом океане приблизительно равно  $1500 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ . Более подробно распределение скорости звука в океане описано в работе [Деев, 1992].

### 3.13. Энтропия, энтальпия, химические потенциалы

Одной из важных характеристик морской воды является энтропия, представляющая собой функцию состояния и характеризующая вероятностную структуру воды как термодинамической системы, находящейся в термодинамическом равновесии. Энтропию измерить непосредственно невозможно, поэтому она определяется косвенно через другие параметры системы с помощью второго закона термодинамики. Нами, при рассмотрении адиабатического градиента температуры, уже было получено уравнение для удельной энтропии (3.11.2). Учитывая зависимость (3.5.2), получаем:

$$d\eta^* = \frac{c_p}{T} dT - v\alpha dp - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,S} dS. \quad (3.13.1)$$

Из выражения (3.13.1) видно, что для вычисления энтропии необходимо знать удельную теплоемкость  $c_p = c_p(S, T, p)$ , уравнение состояния  $v = v(S, T, p)$  и градиент химического потенциала по температуре. Если величины  $v$  и  $c_p$  рассчитываются довольно точно по эмпирическим формулам, например, (3.5.13) и (3.9.26), то градиент  $\partial \mu / \partial T$  не может быть полностью определен в рамках термодинамического равновесия [Fofonoff, 1962]. В связи с этим и энтропия полностью не определяется.

В некоторых работах [Feistel, 1993] энтропию рассчитывают через потенциал Гиббса, используя соотношение (2.5.14).

Ниже приводится эмпирическая формула для вычисления относительной удельной энтропии ( $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$ ) [Millero, Leung, 1976].

$$\eta^* = A_S S + B_S S^{3/2} + C_S S^2, \quad (3.13.2)$$

где  $S$  – соленость в ‰;

$$A_S = 1.4218 \cdot 10^{-3} - 3.1137 \cdot 10^{-7} T + 4.2446 \cdot 10^{-9} T^2;$$

$$B_S = -2.1762 \cdot 10^{-4} + 4.1426 \cdot 10^{-7} T - 1.6285 \cdot 10^{-9} T^2;$$

$$C_S = 1.0201 \cdot 10^{-5} + 1.5903 \cdot 10^{-8} T - 2.3525 \cdot 10^{-10} T^2.$$

На рис. 3.13.1 приводится графическое представление зависимости относительно удельной энтропии от солености и температуры.

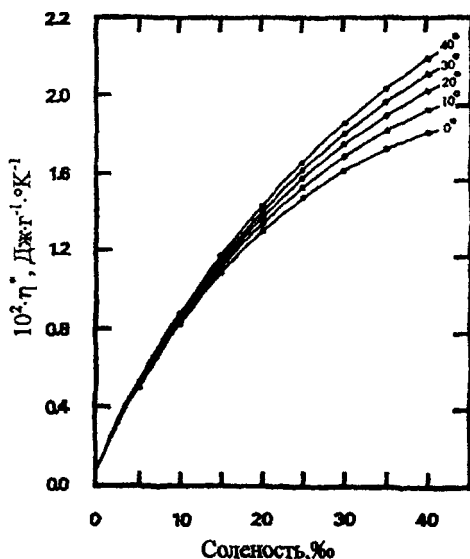


Рис. 3.13.1. Относительная удельная энтропия как функция солености и температуры.

Напомним, что параметр морской воды, изменение которого между двумя ее состояниями равно количеству теплоты, затрачиваемому на эти изменения при постоянном давлении и постоянной солености, называется энтальпией  $H$  (см. раздел 2).

Энтальпия играет ту же роль в процессе при постоянном давлении, какую внутренняя энергия играет в процессах при постоянном объеме. Энтальпия, как и энтропия, является функцией состояния.

Эмпирическая формула для расчета относительной удельной энтальпии приводится в работе [Millero, Leung, 1976] и имеет следующий вид:

$$h = AS + BS^{3/2} + CS^2, \quad (3.13.3)$$

где  $S$  – соленость в ‰;

$$A = 3.4086 \cdot 10^{-3} - 6.3798 \cdot 10^{-5} T + 1.3877 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$B = 7.9350 \cdot 10^{-4} + 1.0760 \cdot 10^{-4}T - 6.3923 \cdot 10^{-7}T^2;$$

$$C = -4.7989 \cdot 10^{-4} + 6.3787 \cdot 10^{-6}T - 1.1647 \cdot 10^{-7}T^2 + 5.717 \cdot 10^{-10}T^3.$$

Зависимость относительной удельной энтальпии от солёности и температуры показана на рис. 3.13.2.

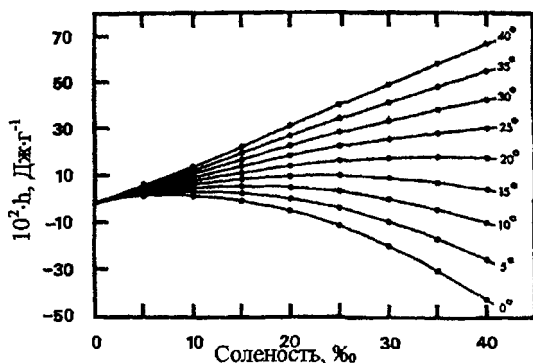


Рис.3.13.2.  
Относительная  
удельная энталь-  
пия как функция  
солёности и тем-  
пературы.

Уравнения (3.13.2) и (3.13.3) не дают абсолютных значений энтропии и энтальпии, а применимы лишь для вычисления их разностей.

Важность химических потенциалов заключается в том, что они определяют условия химического равновесия: в неравновесных системах любой компонент будет стремиться из состояния с более высоким потенциалом в состояние с более низким потенциалом до тех пор, пока не установится равновесие. Химический потенциал, как и температура, является интенсивной величиной. Напомним, что химическим потенциалом называется приращение какого-либо термодинамического потенциала при постоянстве соответствующих параметров, которое происходит при добавлении в систему компонента в количестве, равном единице его концентрации, причем количество всех других компонентов систем поддерживается постоянным (2.5.30). Для морской воды этим компонентом служит морская соль (3.1.13). Наиболее подходящей функцией для определения химических потенциалов является энергия (потенциал) Гиббса, так как в экспериментальных работах легче всего поддерживать постоянным температуру и давление.

Как видно из выражения (3.1.6), химический потенциал морской воды равен разности химических потенциалов морской соли и чистой воды  $\mu = \mu_s - \mu_w$ . Для определения химического потенциала чистой воды  $\mu_w$  в морской воде (растворе) рассмотрим двух фазовую систему вода-

пар, находящуюся в условиях термодинамического равновесия, т.е. химическим потенциалом обеих фаз равны друг другу. Допустим, что насыщенный пар является совершенным газом, подчиняющимся уравнению состояния Клапейрона:

$$pv = nRT \quad (3.13.4)$$

где  $p$  – давление;  $v$  – удельный объем;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $n$  – количество молей.

Соотношение взаимности (3.1.23) для совершенного газа запишется, следовательно, в виде:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_{T,p}. \quad (3.13.5)$$

Подставляя в правую часть этого выражения уравнение (3.13.4) получаем:

$$\partial \mu / \partial p = RT/p, \quad (3.13.6)$$

а интегрируя это выражение, имеем:

$$\mu = RT \ln p + \text{const}. \quad (3.13.7)$$

После некоторых преобразований, и учитывая равенства химических потенциалов чистого насыщенного пара и чистой воды в растворе (морской воде), получим следующее соотношение:

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln x_w. \quad (3.13.8)$$

Здесь  $\mu_w$  – химический потенциал чистой воды в растворе (морской воде),  $\mu_w^0$  – химический потенциал чистой воды, взятой отдельно;  $x_w$  – массовая доля чистой воды в растворе. Аналогичную формулу можно написать и для химического потенциала солей  $\mu_s$ .

### 3.14. Нелинейные свойства морской воды

В первом разделе этого пособия уже говорилось о некоторых аномальных свойствах морской воды, таких, например, как весьма высокие теплоемкости, теплота плавления и др. В настоящем пункте мы рассмотрим важнейшие аномальные свойства морской воды, связанные с нелинейной зависимостью ее плотности (удельного объема) и теплоемкости, а также градиентов термического расширения  $\partial v / \partial T$  и солевого сжатия  $\partial v / \partial S$  от температуры и солёности.

**Аномалия адиабатических процессов.** Ранее было показано, что в случае солоноватых вод ( $0 < S < 24,6$ ) коэффициент термического расширения  $\alpha$  отрицателен в области температур и соленостей, ограниченных на T,S-диаграмме линиями температуры наибольшей плотности и температуры замерзания. В связи с тем, что объемное расширение связано с адиабатическими процессами (3.11.3), то при  $\alpha < 0$  вода при сжатии адиабатически охлаждается, а не нагревается. Указанная аномалия имеет чисто теоретический интерес, так как морской воды, попадающей в область, где  $\alpha < 0$ , не встречается в открытом океане при больших давлениях.

**Теплота смешения.** Рассмотрим процесс смешения двух однородных водных масс, имеющих разные температуры и солености ( $30^\circ\text{C}$ , 35 епс для одной водной массы и  $0^\circ\text{C}$  и 0 епс – для другой). Формула для определения температуры смешения для бинарного раствора имеет вид:

$$\bar{T} = \frac{c_1 T_1 + c_2 T_2}{c_1 + c_2}, \quad (3.14.1)$$

где  $c_1, c_2$  – удельная теплоемкость первой и второй водной массы соответственно ( $3999$  и  $4217 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Подставляя в (3.14.1) значения температуры и удельной теплоемкости, получим  $\bar{T} = 14.602^\circ\text{C}$ . Если бы температура обладала свойством аддитивности, то температура смеси была бы равна  $\bar{T}_* = (T_1 + T_2)/2 = 15^\circ\text{C}$ . Разность  $\bar{T}_* - \bar{T} = -0.398^\circ\text{C}$  представляет собой теплоту смешения (разбавления) вод: эта величина, как видим, весьма существенная. Таким образом, температура не обладает свойством аддитивности [Connors, 1970]. Отметим, что энтальпия,  $h \approx c_p T$ , является свойством аддитивным, поэтому некоторые авторы предлагают для описания процессов смешения водных масс использовать диаграмму «энтальпия-соленость». Что касается солености, то и она не обладает свойством аддитивности из-за степени диссоциации морской воды как электролита. Однако, нелинейные эффекты здесь проявляются в меньшей степени, чем для температуры. В то же время в T,S-анализе в большинстве случаев температуру и соленость считают свойствами аддитивными.

**Уплотнение (сжатие) при смешении морских вод.** Одно из интереснейших явлений, наблюдаемых в океане, является уплотнение при смешении водных масс, отличающихся по температуре и солености. Впервые на уплотнение при смешении морских вод указал Витте. Затем, это явление подробно рассматривалось в работах Зубова [Зубов, 1938, 1947; Зубов, Сабинин, 1958] и Фофонова [Fofonoff, 1961, 1962], которые

показали, что уплотнение при смешении - следствие нелинейной зависимости удельного объема (плотности) от солёности и температуры, обусловленная сложным строением воды.

Пусть смешиваются два объема морской воды  $Q_1$  и  $Q_2$ , температуры, солёности, массы, удельные объемы и плотности которых равны соответственно  $T_1$  и  $T_2$ ,  $S_1$  и  $S_2$ ,  $m_1$  и  $m_2$ ,  $v_1$  и  $v_2$ ,  $\rho_1$  и  $\rho_2$ . Если перемешивание происходит без изменения массы и общего количества солей, то солёность перемешивающихся объемов должна равняться:

$$(m_1 + m_2)\bar{S} = m_1 S_1 + m_2 S_2$$

или

$$\bar{S} = \frac{m_1 S_1 + m_2 S_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.14.2)$$

Температура смеси (если и не учитывать адиабатические явления, изменение теплоемкости морских вод, теплоту разбавления) может быть рассчитана аналогично:

$$\bar{T} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.14.3)$$

Предположим далее, что смешение происходит без изменения объема. Тогда:

$Q_1 = m_1 v_1$ ,  $Q_2 = m_2 v_2$ ,  $Q_1 + Q_2 = (m_1 + m_2)\bar{v}$ ,  $m_1 v_1 + m_2 v_2 = (m_1 + m_2)\bar{v}$ , откуда

$$\bar{v} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.14.4)$$

Для плотности получим:

$$m_1 = Q_1 \rho_1, \quad m_2 = Q_2 \rho_2, \quad (Q_1 + Q_2)\bar{\rho} = m_1 + m_2, \quad Q_1 \rho_1 + Q_2 \rho_2 = (Q_1 + Q_2)\bar{\rho},$$

$$\bar{\rho} = \frac{Q_1 \rho_1 + Q_2 \rho_2}{Q_1 + Q_2}. \quad (3.14.5)$$

Из формул смешения (3.14.2) – (3.14.4) видно, что для солёности, температуры и удельного объема роль весов играют массы. В формуле смешения для плотности (3.14.5) весами являются объемы.

Удельный объем  $\bar{v}$  и плотность  $\bar{\rho}$ , вычисленные по формулам (3.14.4) и (3.14.5), не равны истинным значениям удельного объема  $v$  и



плотности  $\rho$  (рис.3.14.1). Разность  $\Delta\rho = \rho - \bar{\rho}$  называется уплотнением при смешении, а разность  $\Delta U = U - \bar{U}$  - сжатием при смешении.

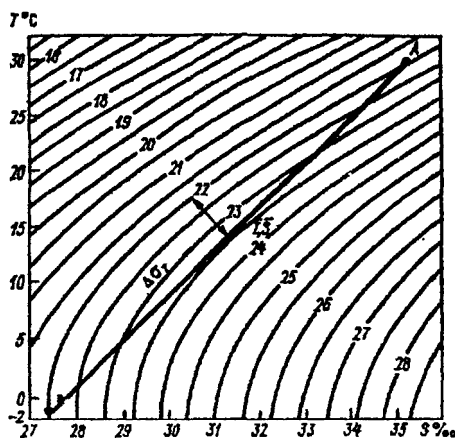


Рис. 3.14.1. К объяснению эффекта уплотнения при смешении.  $A$  и  $B$  - термохалинные индексы двух водных масс, участвующих в процессе смешения и имеющих одинаковую плотность.  $AB$  - прямая смешения.  $\bar{T}, \bar{S}$  - температура и соленость смеси.  $\Delta\sigma_T$  - величина уплотнения при смешении.

Итак:

$$\Delta\rho = \rho - \frac{\sum(Q\rho)}{\sum Q}; \quad (3.14.6)$$

$$\Delta v = v - \frac{\sum(mv)}{\sum m}. \quad (3.14.7)$$

Удельный объем  $v$  и плотность  $\rho$  находятся по температуре и солености смеси ( $\bar{T}$  и  $\bar{S}$ ), вычисленных по формулам смешения.

Величина уплотнения зависит от разности температур и соленостей вод, участвующих в процессе смешения. Разность температур влияет гораздо сильнее, чем разность соленостей. Если смешиваются две водные массы с одинаковой температурой, но с разной соленостью, то уплотнение при смешении очень мало и им можно пренебречь. Уплотнение при смешении при постоянной разности  $T$  и  $S$  тем больше, чем ниже температура и меньше соленость смешиваемых вод. Когда массы смешиваемых вод приблизительно одинаковы, уплотнение при смешении достигает наибольших величин. Уменьшение объема вод, наблюдаемое в процессе смешения водных масс, вызывает более или менее значительные понижения уровня моря.

### 3.15. Вертикальная устойчивость. Частота Вайсяля

Рассмотрим случай, при котором температура  $T$ , соленость  $S$  и плотность  $\rho$  морской воды, как и все другие термодинамические параметры, зависят только от вертикальной координаты  $z$  (ось  $z$  направлена вниз). Выясним условия, при которых морская вода находится в состоянии механического равновесия (термодинамическое равновесие и соленость, очевидно, в данном случае невозможно, поскольку температура непостоянна). Пусть частица морской воды единичного объема, имеющая плотность  $\rho$ , смещается по вертикали адиабатически (т.е. с сохранением потенциальной температуры) с уровня  $z_0$  на уровень  $z_0 + \Delta z$ , где плотность окажется равной  $\rho_0 = \rho + \Delta \rho$ . На смещенную частицу будет действовать архимедова сила  $F$  (сила плавучести), а соответствующее этой силе ускорение частицы массой  $m$  ( $m = \rho \cdot 1 = \rho$ ) составит:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{F}{m} = -g \frac{\Delta \rho}{\rho} . \quad (3.15.1)$$

Поведение частицы под влиянием архимедовой силы зависит от характера изменения плотности с глубиной (*стратификации*). Если плотность с глубиной уменьшается, то  $\Delta \rho < 0$ , а ускорение положительно: любое смещение приводит к еще большему удалению частицы от первоначального уровня. При  $\Delta \rho = 0$  ускорение равно нулю. Если же плотность с глубиной увеличивается, то  $\Delta \rho > 0$  и ускорение частицы будет отрицательным. В этом случае частица будет стремиться возвратиться на глубину  $z_0$ , проскочит исходное положение и, в конечном итоге, будет совершать малые колебания вверх и вниз вблизи этого уровня. Чтобы найти их частоту, необходимо преобразовать формулу (3.15.1) таким образом, чтобы она приняла вид уравнения простых гармонических колебаний:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -g \frac{\Delta \rho}{\rho} \cdot \frac{z - z_0}{\Delta z} . \quad (3.15.2)$$

Введем обозначение:

$$N^2 = \frac{g}{\rho} \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta z} , \quad (3.15.3)$$

тогда выражение (3.15.2) переписывается в виде:

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -N^2(z - z_0) . \quad (3.15.4)$$

Решение этого уравнения выглядит так:

$$z = A \cos(Nt - \varphi) , \quad (3.15.5)$$

где  $A$  и  $\varphi$  – соответственно амплитуда и фаза колебаний, определяемая начальными условиями. Очевидно, что величина  $N$  и представляет частоту колебаний частицы морской воды, смещенной адиабатически по вертикали при положительной стратификации.

В формуле (3.15.3) градиент плотности вычисляется по отношению к глубине  $z$ . Вместе с тем современные оксанографические приборы определяют характеристики в толще воды как функцию давления. Если учесть сжимаемость морской воды, такая замена вертикальной координаты имеет преимущества и с физической точки зрения [Мамаев, 1970]. Для замены градиентов в выражении (3.15.3) можно воспользоваться гидростатическим приближением с учетом направления оси  $z$  вниз ( $dp = g \rho \cdot dz$ ), тогда:

$$N^2 = g^2 \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta p} . \quad (3.15.6)$$

Помимо частоты колебаний  $N$ , широкое распространение получила тесно связанная с ней величина – *полная вертикальная устойчивость*  $E$ :

$$E = N^2/g . \quad (3.15.7)$$

В соответствии с выражением (3.15.3), произведение  $gE$  представляет собой вертикальное ускорение смещенной из состояния механического равновесия по вертикали частицы воды, деленное на величину этого смещения  $\Delta z$ . При стремлении  $\Delta z$  к нулю можно перейти от конечных разностей к полной производной плотности:

$$gE_z = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{g}{\rho} \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta z} = \frac{g}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dz} . \quad (3.15.8)$$

Домножая числитель и знаменатель в (3.15.8) на  $dp = g \rho \cdot dz$ , можно получить выражение для устойчивости через градиент давления, а не глубины:

$$E = g \frac{d\rho}{dp} . \quad (3.15.9)$$

Получаемая в результате расчетов по формулам (3.15.7) и (3.15.9) размерность устойчивости, очевидно, одинакова и соответствует  $\text{м}^{-1}$ . Заметим, что если частота Вэйсяля может быть только действительным числом ( $N^2 > 0$ ), то устойчивость, как и стратификация, – более широкое понятие. Можно говорить об устойчивом ( $E > 0$ ), неустойчивом ( $E < 0$ ) или безразличном ( $E = 0$ ) механическом равновесии.

Представим дифференциал плотности в выражении для устойчивости (3.15.9) с учетом уравнения состояния морской воды (3.10.6):

$$E = g \frac{d\rho}{d\rho} = g \left[ \frac{\partial \rho}{\partial S} \frac{dS}{d\rho} + \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{dT}{d\rho} (\theta + T_a) + \frac{\partial \rho}{\partial p} \right], \quad (3.15.10)$$

где  $\theta$ -потенциальная температура,  $T_a$ - адиабатическая поправка. Два первых члена в квадратных скобках этой формулы представляют произведение частных производных уравнения состояния по солёности и температуре *in situ* на соответствующие изменения солёности и температуры при перемещении частицы с уровня  $p$  на уровень  $p+dp$ , последнее слагаемое – барический градиент плотности.

Если рассмотреть однородный сжимаемый океан, в котором вертикальные градиенты солёности и потенциальной температуры отсутствуют, то выражение (3.15.10) будет выглядеть следующим образом:

$$E_p = g \left[ \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{dT_a}{dp} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \right], \quad (3.15.11)$$

где  $dT_a/dp = \Gamma$  – адиабатический градиент температуры, вычисляемый по формуле Кельвина (3.11.3). Величина  $E_p$  определяется по существу адиабатической сжимаемостью воды, ее можно назвать барической устойчивостью. Все компоненты, стоящие в квадратных скобках последней формулы, являются функциями температуры, солёности и давления, но не зависят в общем случае от вертикальных градиентов термохалинных характеристик. Вообще же для характерных диапазонов изменения температуры, солёности и давления величина  $E_p$  составляет примерно  $(4-5) \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$  [International Oceanographic Tables, 1987] и может превышать все остальные слагаемые полной устойчивости.

При этом следует помнить, что вычислять условия стратификации слоев имеет смысл тогда, когда их характеристики приведены к единому давлению. Действительно, в самом начале этого параграфа при рассмотрении условий равновесия и выводе формулы (3.15.1) мы пренебрегали тем, что плотность частицы воды, перемещающейся с уровня  $z_0$  (давления  $p_0$ ) на уровень  $z$  (с давлением  $p$ ), изменяется за счет

адиабатической сжимаемости. В реальных условиях механическое равновесие этой частицы воды на новой глубине или изобарической поверхности будет наблюдаться тогда, когда ее плотность и плотность окружающей среды одинаковы именно на этом уровне. Значит, при определении разности плотностей частицы и среды  $\Delta\rho = \rho_0 - \rho$  в формуле (3.15.6) величины в правой части должны быть приведены к одному давлению. Отсюда следует, что полную производную  $d\rho/d\rho$  в (3.15.9) или  $d\rho/dz$  в (3.15.8) необходимо заменить на сумму тех компонентов, которые определяются изменениями потенциальной температуры и солёности по вертикали и не зависят от чисто барических эффектов. Именно поэтому в океанологии рассчитывают вместо полной устойчивости так называемую *термохалинную устойчивость*, представляющую разность между полной и барической устойчивостью:

$$E_{\theta,s} = E - E_p = \frac{1}{\rho} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial S} \frac{dS}{dz} + \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{dT}{dz} \right] = \frac{1}{\rho} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial S} \frac{dS}{dz} + \frac{\partial \rho}{\partial T} \left( \frac{dT}{dz} - \Gamma \right) \right], \quad (3.15.12)$$

или, используя градиенты давления:

$$E_{\theta,s} = g \left[ \frac{\partial \rho}{\partial S} \frac{dS}{dp} + \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{dT}{dp} \right]. \quad (3.15.13)$$

Впервые этот параметр с использованием градиентов солёности и температуры *in situ* по глубине был предложен в 1915 г. Т.Хессельбергом и Х.Свердрупом, а в 1955 г. М.Поллак предложил выражать величину устойчивости через градиент давления.

Если океан был бы несжимаемым, то формулы (3.15.10) и (3.15.12) давали бы одинаковый результат. Следовательно, условие положительной стратификации  $d\rho/d\rho > 0$  справедливо лишь для несжимаемого океана. Условия же равновесия для реальных условий будут выглядеть так:

- $E > E_A$  ( $E_{\theta,s} > 0$ ) - положительная стратификация,
- $E < E_A$  ( $E_{\theta,s} < 0$ ) - отрицательная стратификация,
- $E = E_A$  ( $E_{\theta,s} = 0$ ) - нейтральная (равновесная) стратификация.

В соответствии с этими условиями, частота колебаний частицы морской воды, выведенной из положения равновесия в сжимаемом океане, будет определяться следующим соотношением:

$$N_{\theta,s}^2 = g \cdot E_{\theta,s} = g^2 \left[ \frac{\partial \rho}{\partial S} \frac{dS}{dp} + \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{dT}{dp} \right]. \quad (3.15.14)$$

В океанологической литературе величину  $N_{\theta,s}$  обычно называют частотой Вайсяля или Вайсяля-Брента по фамилии геофизиков, предложивших в 1925-27 гг. эту величину для анализа колебаний в океане и атмосфере. Размерность  $N$ , очевидно, соответствует  $\text{с}^{-1}$ .

Характерный профиль вертикального распределения частоты Вайсяля в Северной Атлантике по данным вертикального зондирования приведен на рис. 3.15.1. Как мы видим, значения частоты в верхнем слое составляют  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , увеличиваются на порядок в слое основного скачка плотности и затем вновь понижаются ко дну до  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Соответствующие частоте Вайсяля периоды  $T$  термохалинных колебаний ( $T=2\pi/N$ ) изменяются от 8-10 минут в слое скачка до нескольких часов в глубинной части океана.

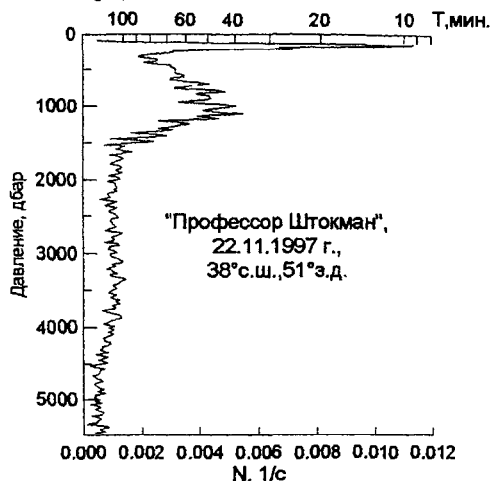


Рис.3.15.1. Вертикальное распределение частоты  $N$  и периода  $T$  термохалинных колебаний в Северной Атлантике (Саргасово море).

Интересной особенностью представленного профиля можно считать наличие относительно тонких (порядка десятков метров) прослоек ниже скачка плотности с большими изменениями значений частоты Вайсяля.

Обратимся теперь к рассмотрению отдельных компонентов термохалинной устойчивости. В соответствии с формулами (3.15.12) и (3.15.13), величина  $E_{\theta,s}$  может быть представлена в виде суммы трех слагаемых — температурной устойчивости  $E_T$ , соленостной устойчивости  $E_S$  и адиабатической устойчивости  $E_a$ , причем:

$$\begin{aligned}
E_T &= g \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dp}; \\
E_S &= g \frac{\partial \rho}{\partial S} \cdot \frac{dS}{dp}; \\
E_a &= -g \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \left( \frac{dT}{dp} \right) = -g \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \Gamma.
\end{aligned}
\tag{3.15.15}$$

Такое представление дает возможность оценить вклад каждого из компонентов в формирование вертикальной стратификации океанов. Температура в океане в основном понижается с глубиной, производная плотности по температуре также отрицательна, поэтому величина  $E_T$  оказывается положительной. Производная плотности по солености положительна, а кривая вертикального распределения солености в океане обычно имеет несколько экстремумов. Таким образом, кривая соленостной устойчивости для какой-либо станции в океане также может несколько раз менять знак. Последний компонент - адиабатическая устойчивость - на 2-3 порядка меньше двух первых в верхнем слое океана и играет роль в сохранении положительной стратификации только на больших глубинах, где вертикальные градиенты температуры и солености невелики. В качестве примера на рис. 3.15.2 приведены вертикальные распределения температуры, солености и компонентов термохалинной устойчивости для той же станции в Северной Атлантике, что и на рис. 3.15.1.

Между изобарами 200 и 1500 дбар на графике отчетливо видно, как температурный компонент устойчивости компенсирует отрицательные значения  $E_S$  порядка  $10^{-7} - 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ , а в глубинном слое с давлением более 4500 дбар положительная стратификация на всех уровнях определяется уже прежде всего компонентом  $E_a$ , превышающим температурную устойчивость. Вновь обращают на себя внимание резкие скачки температурной и соленостной устойчивости, которые практически при любом давлении оказываются скомпенсированными.

Если объединить температурную и адиабатическую части устойчивости, то можно говорить о влиянии на стратификацию градиента потенциальной температуры или о «потенциальной температурной устойчивости»  $E_\theta$ . Отношение  $E_\theta$  к  $E_S$  называется в океанологии *плотностным числом*:

$$R_\rho = \frac{E_\theta}{E_S} = -\frac{\alpha}{\beta} \frac{d\theta/dp}{dS/dp} = -\frac{\partial S}{\partial T} \delta \cdot \frac{d\theta/dp}{dS/dp}.
\tag{3.15.16}$$

В формуле (3.15.16) вместо отношения производных плотности по температуре и солёности стоит равное ему отношение коэффициентов термического расширения и солёностного сжатия (действительно, коэффициенты равны соответствующим производным, домноженным на  $\rho^{-1}$ ).

Плотностное число, как можно видеть по соотношению температурной и солёностной частей устойчивости на рис.3.15.2, - очень изменчивая величина, поскольку  $E_S$  на вертикальном профиле часто меняет знак.

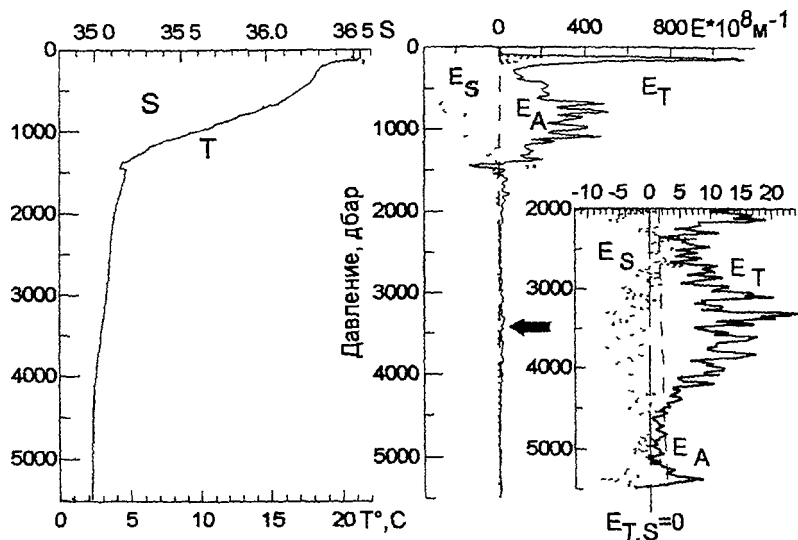


Рис. 3.15.2. Вертикальное распределение температуры  $T$ , солёности  $S$  и составляющих вертикальной устойчивости  $E_T$ ,  $E_S$ ,  $E_A$  в Северной Атлантике.

В практике океанографических расчетов используют как локальное значение плотностного числа для данного давления  $p$ , так и среднее значение плотностного числа для слоя воды, соответствующего главному термоклину в океане (200-1500 м).

Помимо методов оценки термохалинной устойчивости (и частоты Вьяйсяля) по вертикальному градиенту потенциальной температуры и солёности (3.15.13), существуют и другие способы расчета этой величины. Один из них был реализован Фофоновым в так называемом методе адиабатического выравнивания. Если в формуле (3.15.9)



заменить дифференциал плотности на дифференциал удельного объема  $v = \rho^{-1}$ :

$$dp = -\frac{1}{v^2} dv \quad (3.15.17)$$

и представить в соответствии с (3.3.8) удельный объем  $v(S, T, p)$  как сумму аномалии удельного объема  $\delta(S, T, p)$  и удельного объема стандартного океана  $v(35, 0, p)$ , то выражение для термохалинной устойчивости будет выглядеть так [Millard, Owens, Fofonoff, 1990]:

$$E_{\theta, s} = \frac{g}{v(S, T, p)^2} \left[ \frac{\delta(S_2, \theta(S_2, T_2, p_2, p), p) - \delta(S_1, \theta(S_1, T_1, p_1, p), p)}{p_2 - p_1} \right], \quad (3.15.18)$$

где давление  $p$  соответствует середине интервала  $(p_1, p_2)$ . Выражение для квадрата частоты Вайселя, очевидно, можно получить, домножив (3.15.18) на ускорение свободного падения  $g$ .

Наконец, третий метод вычисления вертикальной устойчивости основан на представлении зависимости адиабатического градиента плотности от скорости звука в соответствии с формулой (3.12.1). Действительно, представление термохалинной устойчивости как разности полной вертикальной устойчивости, определяемой градиентом плотности *in situ*  $\rho(S, T, p)$ , и барической устойчивости  $E_p$ , позволяет использовать вместо выражения (3.15.11) формулу для скорости звука (3.12.1). Тогда:

$$E_p = \frac{1}{U^2}, \quad (3.15.19)$$

а выражение для термохалинной устойчивости примет вид:

$$E_{\theta, s} = g \left[ \frac{dp}{dp} - \frac{1}{U^2} \right]. \quad (3.15.20)$$

Расчет устойчивости в соответствии с выражением (3.15.20) первым ввел в океанографическую практику М.Поллак. Хотя метод Поллака выглядит на первый взгляд наиболее предпочтительным при вычислении термохалинной устойчивости, он подразумевает получение малой разницы двух больших величин, определяемых по сложным эмпирическим формулам для  $\rho(S, T, p)$  и  $U(S, T, p)$ , причем эти зависимости не согласуются между собой с точки зрения влияния давления. Сравнение всех трех схем расчета величины квадрата частоты Вайселя в работе [Millard, Owens, Fofonoff, 1990] показало, что самым экономичным с точки зрения объема вычислений остается метод Хессельберга-Свердруп, на 20% более трудоемок метод Фофонова, а

схема Поллака требует в несколько раз больше расчетов. Тем не менее, метод адиабатического выравнивания (3.15.18) более предпочтителен с точки зрения точности вычислений для любого вертикального расстояния между горизонтами наблюдений. При современном уровне точности зондирующей аппаратуры метод Фофопова позволяет добиться точности вычисления величины  $N^2$  или  $E_{\theta,S}$  с ошибкой не более 1% в главном термоклине и не более 5% на абиссальных глубинах для вертикального разрешения между соседними горизонтами наблюдений (т.е. при разности  $p_2-p_1$ ) в 20 дбар. Используя больший интервал между горизонтами наблюдений (100-200 дбар), можно уменьшить ошибку еще в несколько раз. Интересно отметить, что входящее в формулы вычисления вертикальной устойчивости и частоты Вайселя ускорение свободного падения  $g$  изменяется между экватором и полюсом примерно на 0,5% и при расчетах обычно полагается постоянным и не зависящим от широты.

### 3.16. Нейтральные поверхности в океане<sup>1</sup>

Рассмотрим стационарное поле масс в океане, для которого можно пренебречь процессами, вызывающими изменение по времени физических характеристик морской воды, таких, например, как теплопроводность, диффузия, скорость течения, перенос тепла, соли и т.п. Эта стационарность, с другой стороны, означает, что океан находится в динамическом равновесии и действующие на него внешние силы не совершают работы по изменению поля масс. В данном случае для нас наиболее существенным является не конкретный вид действующих сил, а их баланс и, как следствие, отсутствие потоков тепла, солей и постоянство энтропии системы. Учитывая сделанные допущения, можно найти поверхности, вдоль которых происходит движение частиц морской воды без изменения имеющегося поля масс. Подобные поверхности названы в океанологии *поверхностями нейтральной плавучести* или *нейтральными*.

Пусть некоторая частица перемещается из точки А в точку В в стационарном поле масс (рис.3.16.1). По принятым нами условиям движение любой частицы происходит без изменения ее энтропии, т.е. при неизменной солёности и потенциальной температуре. Тогда, приняв для удобства уравнение состояния как функцию солёности, потенциальной температуры и давления  $\rho = \rho(\theta, S, p)$ , имеем следующее

<sup>1</sup> Этот раздел подготовлен с участием А.В. Гаврилова

выражение для плотности частицы  $\rho^*$ , перемещенной адиабатически и изэнтропически с уровня А на уровень В:

$$\rho_b^* = \rho_a^* + \frac{d\rho^*(\theta, S, p)}{dn} = \rho_a^* + \left. \frac{\partial \rho_a^*}{\partial p} \right|_{S, \theta} \frac{dp}{dn}. \quad (3.16.1)$$

Аналогично для стационарного поля масс можно записать выражение:

$$\rho_{b \text{ in situ}} = \rho_{a \text{ in situ}} + \frac{d\rho(\theta, S, p)}{dn} = \rho_{a \text{ in situ}} + \left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_{S, p} \frac{d\theta}{dn} + \left. \frac{\partial \rho}{\partial S} \right|_{\theta, p} \frac{dS}{dn} + \left. \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_{S, \theta} \frac{dp}{dn}. \quad (3.16.2)$$

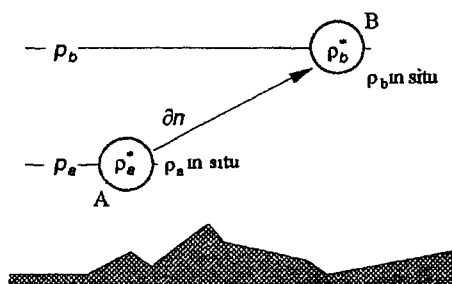


Рис.3.16.1. К выводу формулы для нейтральных поверхностей.

Пусть точки А и В лежат на некоторой нейтральной поверхности. По определению нейтральной поверхности, небольшие адиабатические и изэнтропические перемещения частиц воды вдоль нее не сопровождаются перераспределением масс и, как следствие, возникновением сил плавучести, т.е.

$\rho_b^* = \rho_{b \text{ in situ}}$ . Тогда, учиты-

вая, что  $\rho_a^* = \rho_{a \text{ in situ}}$ , из (3.16.1) и (3.16.2) можно получить следующее соотношение:

$$\left. \frac{\partial \rho_a^*}{\partial p} \right|_{S, \theta} \frac{dp}{dn} = \left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_{S, p} \frac{d\theta}{dn} + \left. \frac{\partial \rho}{\partial S} \right|_{\theta, p} \frac{dS}{dn} + \left. \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_{S, \theta} \frac{dp}{dn}, \quad (3.16.3)$$

где  $\rho^*$  - плотность частицы, перемещаемой адиабатически и изэнтропически, а  $\rho$  - плотность окружающей среды.

Поскольку в точке А соленость, давление и потенциальная температура частицы и окружающей среды совпадают (частица начинает свое движение из точки А), то для бесконечно малой окрестности точки А для нейтральной поверхности  $\partial n$  справедливо следующее равенство.

$$\left. \frac{\partial \rho^*}{\partial p} \right|_{s,\theta} \frac{dp}{dn} = \left. \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_{s,\theta} \frac{dp}{dn}, \quad (3.16.4)$$

или, учитывая соотношение (3.16.3) получаем:

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_{s,p} \frac{d\theta}{dn} + \left. \frac{\partial \rho}{\partial s} \right|_{\theta,p} \frac{ds}{dn} = 0. \quad (3.16.5)$$

Это уравнение и является математическим определением нейтральной поверхности для малой окрестности некоторой точки в океане с характеристиками  $\theta, S, p$ . Разделив обе части уравнения (3.16.5) на  $\rho$ , получаем:

$$\frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_{s,p} \frac{d\theta}{dn} + \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial s} \right|_{\theta,p} \frac{ds}{dn} = 0, \quad (3.16.6)$$

или

$$\alpha^* \nabla_n \theta + \beta^* \nabla_n S = 0, \quad (3.16.7)$$

где

$$\alpha^* = \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right|_{s,p} \quad \text{и} \quad \beta^* = \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial s} \right|_{\theta,p}. \quad (3.16.8)$$

За счет того, что уравнение состояния морской воды было определено нами через потенциальную температуру, коэффициенты  $\alpha^*(T, S, p)$ ,  $\beta^*(T, S, p)$  отличаются от общепринятых коэффициентов термического расширения и соленостного сжатия  $\alpha(\theta, S, p)$ ;  $\beta(\theta, S, p)$ , представленными в разделе 3.5. Соотношение между коэффициентами легко получить, рассмотрев полные дифференциалы плотности, выраженные через потенциальную температуру и температуру *in situ*:

$$\alpha^* = \alpha \left( \left. \frac{\partial \theta}{\partial T} \right|_{s,p} \right)^{-1}; \quad \beta^* = \beta + \alpha \left( \left. \frac{\partial \theta}{\partial T} \right|_{s,p} \right)^{-1} \left. \frac{\partial \theta}{\partial s} \right|_{T,p}. \quad (3.16.9)$$

Таким образом, используя уравнение (3.16.7) и соотношения между коэффициентами (3.16.9), можно построить нейтральные поверхности по данным стандартных океанографических станций, Международному Уравнению Состояния морской воды и полученным на его основе полиномам для расчета потенциальной температуры (3.11.6).

Чтобы ответить на вопрос, насколько полученные нами нейтральные поверхности соответствуют часто используемым при анализе вод океана поверхностям равной потенциальной температуры или потенциальной плотности, рассмотрим две точки А и С некоторого поля масс (рис.3.16.2). Эти точки характеризуются значениями потенциальной температуры, солёности и плотности  $\theta_a, S_a, \rho_a(\theta_a, S_a, p)$  и  $\theta_b, S_b, \rho_b(\theta_b, S_b, p)$  соответственно. Очевидно, что ни плотность, ни солёность, ни потенциальная температура не совпадают в двух произвольно взятых точках поля масс.

Теперь предположим, что точки А и С лежат на одной поверхности равной потенциальной температуры, т.е.  $\theta_a = \theta_c$ . С физической точки зрения это означает, что обе частицы, поднятые на некоторый относительный уровень  $p$  адиабатически (т.е. без тепло- и солеобмена), имеют на этом уровне одинаковую температуру. Очевидно, что за счет разных солёностей, даже при равенстве температур, плотности частиц А и С на относительном уровне  $p$  не равны. Если начать постепенно опускать частицы адиабатически вглубь, то можно для каждой из них построить функцию изменения плотности от глубины (давления):

$$\rho_a = f_a(p)|_{S_a} \text{ и } \rho_c = f_c(p)|_{S_c}$$

За счет все той же разности солёностей  $f_a \neq f_c$  и плотности частиц также различны на любой другой глубине. Тогда, если мы опустим

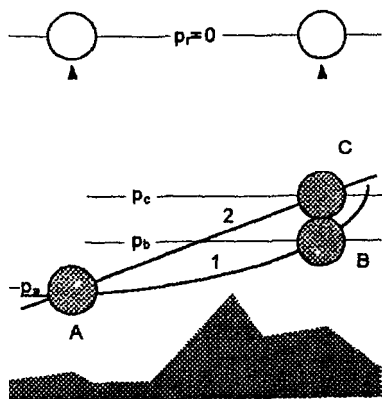


Рис. 3.16.2. К проверке изэнтропичности движения вдоль изотермы, изопикны и нейтральной поверхности.

частицу А до уровня горизонта  $p_0$ , что в принципе равносильно перемещению частицы А по поверхности равной потенциальной температуры 2 в точку С (рис.3.16.2), ее плотность будет отличаться от плотности частицы С. Подобное перемещение вод вдоль поверхности равной потенциальной температуры требует совершения работы по изменению поля масс, а следовательно, данная поверхность не является изэнтропической.

Пусть поверхность 2 на рис. 3.16.2 является изолинией

равной потенциальной плотности. Тогда, по определению потенциальной плотности, мы можем утверждать, что на некотором относительном уровне  $p_t$  плотности частиц А и С, лежащих на изопикне, будут равны. Аналогично потенциальной температуре, частицы поднимаются на уровень  $p_t$  адиабатически. Если теперь адиабатически опустить частицы вглубь, то функция адиабатического изменения плотности с глубиной для каждой частицы будет выглядеть так:

$$\rho_a = f_a(p)|_{S_a, \theta_a} \text{ и } \rho_c = f_c(p)|_{S_c, \theta_c}$$

Вид функций  $f_a$  и  $f_c$  будет зависеть от значений солёности и потенциальной температуры опускаемой частицы. Для разных частиц с различными солёностями и потенциальными температурами адиабатическое изменение плотности с глубиной будет происходить по-разному, т.е.

$$f_a(p)|_{S_a, \theta_a} \neq f_c(p)|_{S_c, \theta_c}, \text{ если } S_a \neq S_c, \theta_a \neq \theta_c$$

Покажем это на реальном примере. Рассмотрим три частицы с различными температурами и солёностями, но с одинаковыми плотностями на поверхности океана (таблица 3.16.1).

Таблица 3.16.1

Плотность трех частиц с разной температурой и солёностью при давлении 0 дбар и 3000 дбар

№ частицы	Температура °С	Солёность, епс	Плотность при $p=0$ дбар, $\text{кг/м}^3$	Плотность при $p=3000$ дбар, $\text{кг/м}^3$
1	22.55	37.555	1026.005	1038.415
2	15.23	35.108	1026.005	1038.796
3	27.41	39.533	1026.005	1038.203

Если рассчитать адиабатическое изменение плотности каждой из частиц для давления 3000 дбар, то окажется, что плотность частиц с глубиной меняется по-разному. При этом более холодные и менее солёные воды становятся более плотными по мере адиабатического опускания. Таким образом, частицы, имевшие одинаковую плотность на отсчётном горизонте, имеют различные плотности на любом другом

горизонте. Следовательно, возвращаясь к рис.3.16.2, частицы А и С будут иметь различную плотность на горизонте  $p$ . Поэтому для того, чтобы переместить частицу А адиабатически в точку С, лежащую на изопикне, необходимо совершить работу против сил плавучести, возникающих за счет разности плотностей частицы и среды в этой точке. Как и в случае с поверхностями равной потенциальной температуры, поверхности равной потенциальной плотности не являются изэнтропическими. В отличие от двух последних, нейтральные поверхности сразу были определены как поверхности, при небольших перемещениях вод вдоль которых не возникает сил плавучести, т.е. не происходит перераспределения поля масс.

В работе Мак-Дугалла [McDougall, 1987] приведен алгоритм построения подобных нейтральных поверхностей. Он выглядит следующим образом:

- за начальную точку поверхности выбирается горизонт на начальной станции (станция 1);
- на вертикальном профиле следующей станции полигона (станция 2) значения солености и потенциальной температуры аппроксимируются кубическим уравнением по давлению, где потенциальная температура определяется по полиному Брайдена (3.11.5);
- уравнение (3.16.7) между начальной точкой и станцией 2 дает кубическое уравнение относительно давления, корень которого  $p_n$  и является давлением (глубиной) нейтральной поверхности на следующей станции;
- из кубических полиномов  $\theta, S=f(p)$  определяются температура и соленость в полученной точке при  $p=p_n$ ;
- алгоритм повторяется для следующей пары станций, при этом за начальную в расчете принимается только что определенная точка нейтральной поверхности станции 2;
- алгоритм повторяется до тех пор, пока не будут пройдены все станции полигона (при этом порядок обхода станций определяется произвольно).

Предложенный Мак-Дугаллом алгоритм обладает рядом недостатков. Во-первых, чем менее подробны океанографические данные, тем больше будет разность между глубинами нейтральной поверхности в одних и тех же точках при различных вариантах обхода полигона. Во-вторых, используемое уравнение (3.16.7) было получено в предположении о равенстве адиабатических градиентов плотности частицы и окружающей среды (3.16.4), которое в зонах резких градиентов океанографических характеристик или при большом расстоянии между станциями не выполняется.

Для того, чтобы исключить эти недостатки при построении нейтральных поверхностей, можно брать в качестве начальной все время одну и ту же станцию и вместо уравнивания (3.16.7) использовать исходное соотношение (3.16.3). В этом случае необходимо рассчитать плотность *in situ* на всех горизонтах станции, для которой ищется положение нейтральной поверхности, и на каждый из этих горизонтов переместить адиабатически частицу с исходного горизонта начальной станции, определив ее новую плотность. Горизонт, на котором эти две плотности совпадут, и будет горизонтом нейтральной поверхности. Нейтральная поверхность, полученная таким образом, полностью удовлетворяет условиям изэнтропичности, а при ее определении учитываются изменения сжимаемости морской воды между станциями. Но такой способ расчета положения нейтральной поверхности требует в несколько раз больше вычислений.

Наиболее близка к нейтральной поверхности изолиния потенциальной плотности, приведенной к давлению на исходном уровне. Если расстояние между станциями не превышает 30-50 миль, а дискретность горизонтов наблюдений высокоточным зондом составляет 2 м, то среднее отклонение положения нейтральных и изопикнических поверхностей составляет менее 10 метров. Для фронтальных областей и на протяженных трансокеанских разрезах разница между ними может достигать сотен метров.

### 3.17. Осмотическое давление

Под осмосом (от греческого слова *ostmos* – толчок, давление) принято понимать явление переноса растворителя через полупроницаемые мембраны, которые пропускают отдельные молекулы растворителя, но препятствуют при этом прохождению растворенных ионов. В применении к двум объемам морской воды с разными соленостями это явление означает, что через мембрану из раствора с меньшей соленостью в раствор с большей соленостью будет переходить больше молекул воды, чем в обратном направлении. Равновесие при одинаковой температуре растворов наступит только в том случае, когда химические потенциалы чистой воды  $\mu(p, T)$  по обе стороны мембраны сравняются. Этого можно достичь, если давление в ограниченном объеме, который имеет более высокую соленость и пополняется через мембрану, будет выше, нежели в объеме с меньшей соленостью. Разность давлений, при которой наступает равновесие химических потенциалов чистой воды по обе стороны мембраны, и называется осмотическим давлением.



Осмотическое давление в общем виде для разбавленных растворов подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$P = \Delta c \cdot R \cdot T, \quad (3.17.1)$$

где  $\Delta c$  - разность молярных концентраций солей по обе стороны мембраны, моль·м<sup>-3</sup>;  $R$  - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К);  $T$  - абсолютная температура, К;  $P$  - осмотическое давление, Па.

Прямые измерения осмотического давления для морской воды весьма затруднены, поэтому обычно используются эмпирические связи между так называемыми *коллигативными свойствами*. Под коллигативными свойствами растворов понимают понижение температуры их замерзания и давления насыщенного пара над ними, повышение температуры кипения и осмотическое давление. С точки зрения термодинамики, каждое из этих свойств водного раствора зависит от концентрации растворенных веществ в воде и не зависит от специфических химических характеристик. Обычно это приближение справедливо для идеальных разбавленных растворов, к которым в большинстве случаев можно отнести и морскую воду. Поскольку все коллигативные свойства связаны с концентрацией растворенных веществ, появляется возможность эмпирически выразить зависимость одного свойства через другое, более точно измеряемое.

Стеinius в 1904 г. эмпирическим путем установил, что осмотическое давление в морской воде тесно связано с величиной понижения температуры замерзания при увеличении солёности (3.19.3). Соотношение между осмотическим давлением  $P_0$  при 0° С в атмосферах и температурой замерзания  $T_f$  [Krummel, 1907]:

$$P_0 = -12,08 \cdot T_f. \quad (3.17.2)$$

В этой формуле осмотическое давление рассчитывается как разность давлений между раствором с солёностью  $S$ , имеющем температуру замерзания  $T_f$  и водой с нулевой солёностью, у которой температура замерзания равна 0° С. Если температура раствора отлична от 0° С, то осмотическое давление  $P_T$  ( $T$  - абсолютная температура, К) можно выразить следующей формулой:

$$P_T = P_0 \cdot (T/273) = -T_f \cdot T/22,612. \quad (3.17.3)$$

Различия в величинах осмотического давления, полученных по эмпирической формуле (3.17.3) и теоретическому соотношению (3.17.1), не превышают 1 атмосферы [Попов, Федоров, Орлов, 1979], но эмпирическая формула более удобна для практического использования. Если перейти от давления в атмосферах к давлению в барах (1 атм =

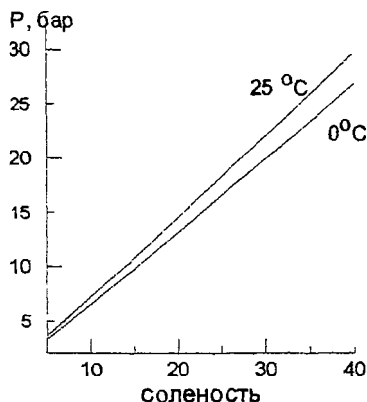
101325 Па = 1,01325 бар) и выразить величину  $T_f$  в соответствии с полиномом (3 19 3), то выражение для осмотического давления  $P_0$  (бар) как функции температуры ( $^{\circ}\text{K}$ ), солёности и внешнего давления  $p$  (бар) примет вид

$$P_{\text{стр}} = T \cdot (2,5096 \cdot 10^{-3} S - 7,4659 \cdot 10^{-5} S^{3/2} + 9,4058 \cdot 10^{-6} S^2 + 3,287 \cdot 10^{-5} p) \quad (3 \ 17 \ 4)$$

Для практической солёности  $S=35$  и внешнего давления  $p=1$  атм осмотическое давление достигает 24,2 бар при температуре 278 $^{\circ}\text{K}$  (5 $^{\circ}\text{C}$ ) и 26,7 бар при температуре 35 $^{\circ}\text{C}$ . Для сравнения, осмотическое давление кровяной плазмы человека составляет 7,7 бар, что для температуры 36,6 $^{\circ}$  соответствует  $S=10,4$ . Величина  $P$  почти линейно возрастает с увеличением солёности – примерно на 0,7 бар на каждую единицу практической солёности (рис 3 17 1)

Несколько более сложную зависимость осмотического давления от температуры и солёности при атмосферном внешнем давлении приводит в своей работе Миллеро [1983]. Вместо линейной зависимости величины  $P$  от температуры  $T$  в формуле (3 17 4) автор предложил квадратичную, хотя результат при этом изменился менее чем на 0,4 бар

Рис 3 17 1 Зависимость осмотического давления морской воды от солёности при различных температурах и внешнем атмосферном давлении



Осмотическое давление играет важнейшую роль в физиологии, определяя перенос воды и растворённых веществ через биологические мембраны. В частности, если пресноводную лягушку поместить в океанскую воду, то она вскоре потеряет примерно пятую часть своего веса из-за меньшей концентрации соли внутри организма. С другой стороны, морские животные, попавшие в пресную воду, набирают избыток внутриклеточной жидкости, клетки при этом набухают и лопаются. Это явление называется *лизисом*. Автолизующий фермент

вырабатывается при нересте у некоторых проходных рыб, что ведет к быстрому разложению их тканей после гибели и способствует ускорению поступления в воду органических веществ, необходимых для развития икры [Цыцарин, 1988].

### 3.18. Скрытая теплота испарения. Давление насыщенного пара

Энергия взаимодействия океана и атмосферы в значительной степени зависит от фазовых переходов между жидкостью, паром и льдом. Условием равновесия двух фаз для системы вода-пар-лед будет равенство их химических потенциалов:

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T). \quad (3.18.1)$$

Таким образом, должна существовать функция  $f(p, T)$ , которая и будет соответствовать равновесному сосуществованию этих фаз. При заданной температуре  $T$  пар и вода будут в равновесии, если давление пара над ровной поверхностью воды имеет значение  $p_w(T)$ , называемое *давлением насыщенного пара*. В случае равновесного фазового перехода, очевидно, энтропия системы, состоящей из жидкости и пара, а также ее объем будет меняться. Пусть единица массы воды с удельным объемом  $v_1$  и энтропией  $\eta_1$  переходит в пар, имеющий энтропию  $\eta_2$  и удельный объем  $v_2$ . Исходя из уравнения Гиббса-Дюгема (3.1.26), равенство химических потенциалов (3.18.1) будет означать, что:

$$v_1 dp - \eta_1 dT = v_2 dp - \eta_2 dT. \quad (3.18.2)$$

Отсюда следует, что:

$$dp/dT = (\eta_2 - \eta_1)/(v_2 - v_1). \quad (3.18.3)$$

При постоянной температуре  $T$  из уравнения (2.4.3) следует, что разность  $\eta_2 - \eta_1 = \Delta Q/T$ . Количество тепла  $\Delta Q$ , необходимого для испарения жидкости единичной массы, называется *удельной скрытой теплотой испарения (парообразование)* и обозначается обычно буквой  $L$ . Окончательно выражение (3.18.3) для изменения давления насыщенного пара  $p_w$ , находящегося в равновесии с жидкостью, будет выглядеть так:

$$dp_w/dT = L/[T(v_2 - v_1)]. \quad (3.18.4)$$

Это — *уравнение Клаузиуса-Клапейрона*. Величина  $L$  называется «скрытой» теплотой потому, что при переходе жидкости в пар это тепло от жидкости «отнимается», но не происходит одновременного

непосредственного нагрева окружающей воздушной среды. Нагрев может происходить только при обратном фазовом переходе – конденсации водяного пара, и этот процесс может происходить в другое время и в другом месте. Теплоту парообразования при постоянном давлении можно трактовать также как разность энтальпий единицы массы воды в парообразном и жидком состояниях.

В формуле (3.18.4) при исследовании равновесия вода-пар вместо разности удельных объемов можно использовать значение только удельного объема пара, поскольку характерные значения при  $0^{\circ}\text{C}$   $v_1 = 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ , а  $v_2 = 206 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ . Но поскольку уравнение Клаузиуса-Клапейрона имеет универсальный характер и применимо для других фазовых переходов (лед-пар и вода-лед), в последнем случае разница удельных объемов составляет величину порядка  $10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  и градиент  $dp/dT$  на несколько порядков больше, чем при переходе вода-пар.

Зная величину  $p_{w0}$  для одной из температур  $T_0$  и соответствующую удельную теплоту парообразования  $L_0$ , можно выразить значения давления насыщенного пара при любой другой температуре. Интегрируя уравнение Клаузиуса-Клапейрона и выражая удельный объем пара  $v_v$  в соответствии с уравнением состояния идеального газа  $v_v = R_n T/p$ , получим следующую зависимость давления насыщенного пара от температуры ( $R_n$  – универсальная газовая постоянная):

$$p_w(T) = p_{w0} \cdot \exp[(T_0^{-1} - T^{-1}) \cdot L_0/R_n] . \quad (3.18.5)$$

Более точные зависимости давления насыщенного пара от температуры приводятся, например, в «Океанологических таблицах», табл.5.39 [1974], а также в специальных психрометрических таблицах. Аналогичным образом можно представить и давление насыщенного пара над льдом, в этом случае вместо теплоты испарения  $L$  используют  $L'$  так называемую теплоту сублимации или возгонки  $L'$ , первая величина при  $0^{\circ}\text{C}$  равна  $2,50 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ , а вторая несколько больше –  $2,83 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$  [Доронин, 1978]. Для сравнения напомним, что удельная теплота плавления пресного льда  $L_m$ , представляющая разность энтальпий жидкой и твердой фазы, составляет  $0,335 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Для фазового перехода вода-лед уравнение (3.18.4) также можно проинтегрировать и, с учетом малых изменений удельных объемов воды  $v_w$  и льда  $v_l$  вблизи температуры замерзания получить следующую зависимость [Доронин, 1978]:

$$p = p_0 + L_l \cdot \ln(T/T_0) \cdot (v_l - v_w)^{-1} . \quad (3.18.6)$$

До сих пор все рассуждения в этом параграфе не рассматривали влияния солености на равновесие фаз. В формуле (3.18.1) при рассмотрении равенства химических потенциалов необходимо учесть

зависимость  $\mu' = \mu'(p, T, S)$ . В соответствии с законом Рауля, давление насыщенного пара растворителя у разбавленных идеальных растворов пропорционально относительной доли растворителя (чистой воды) в этом растворе и давлению пара растворителя без примеси. Морская вода не является идеальным раствором и парциальное давление насыщенного пара над нею несколько меньше того, которое следует из закона Рауля. Тем не менее, может быть построена простая эмпирическая зависимость  $p_w(S) = f(p_w(0), S)$ , в соответствии с работой [Fofonoff, 1962] она выглядит так ( $S$  – практическая соленость, епс):

$$p_w(S) = p_w(0) \cdot (1 - 0.00054S). \quad (3.18.7)$$

Понижение давления насыщенного пара над морской водой по сравнению с пресной невелико – менее 2% для океанического диапазона солености.

Все возможные фазовые переходы в системе вода-лед-пар представлены на диаграмме фазовых состояний пресной воды и морской воды при солености 35 единиц как функции температуры и

давления насыщения (рис. 3.18.1). Кривые на этом рисунке соответствуют линиям раздела фаз, при температурах ниже температуры замерзания давление насыщающего пара над водой и льдом различаются лишь незначительно. Обращает на себя внимание почти вертикальная линия раздела между водой и льдом и существование точки пересечения кривых вблизи температуры замерзания воды, в которой могут сосуществовать все три фазы. Эта точка называется

тройной, для пресной

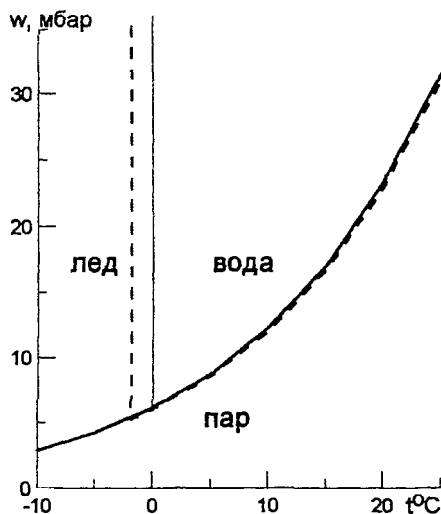


Рис. 3.18.1. Диаграмма фазовых состояний. Сплошные линии – пресная вода, пунктирные – соленость 35 епс.

воды она соответствует  $0,01^{\circ}\text{C}$ , для соленой воды ее температура также выше температуры замерзания примерно на такую же величину.

Скрытая теплота испарения для всего диапазона температур может быть получена по давлению насыщенного пара. Зависимость  $L=f(L_0, p_w, T)$  следует из уравнения (3.18.4). Зная величину давления насыщенного пара для одной из температур, можно выразить величину  $L(t)$  для пресной воды как функцию одной температуры. Наиболее точная эмпирическая формула приводится в работе [Siedler, Peters, 1986]:

$$L(t) = 2,50039 \cdot 10^6 - 2,3683 \cdot 10^3 T - 4,31 \cdot 10^{-1} T^2 - 1,131 \cdot 10^{-2} T^3. \quad (3.18.8)$$

где  $T$  – температура, °C, удельная теплота парообразования выражена в Дж·кг<sup>-1</sup>. Если рассчитать производную  $\partial L / \partial S$  исходя из приближенных уравнений (3.18.4) и (3.18.7) и производной для химического потенциала  $\partial \mu / \partial S$  [Fofonoff, 1962], то можно получить зависимость удельной теплоты парообразования от концентрации солей. Для морской воды при океанической солености значение  $L$  должно отличаться в меньшую сторону от величины для пресной воды не более чем на  $3 \cdot 10^3$  Дж·кг<sup>-1</sup> или 0,12% [Siedler, Peters, 1986], и в реальных расчетах поправка на соленость не вводится. Зависимость  $L(T)$  практически линейно уменьшается от 2,50 МДж·кг<sup>-1</sup> при 0 °C до 2,43 МДж·кг<sup>-1</sup> при 30 °C.

В заключение этого параграфа приведем также упрощенную формулу для расчета скрытой теплоты сублимации  $L'$  в Дж·кг<sup>-1</sup> [Гилл, 1986]:

$$L'(T) = 2,839 \cdot 10^6 - 3,6(T+35)^2. \quad (3.18.9)$$

При температуре 0 °C удельная теплота сублимации на 13% выше, чем теплота испарения.

### 3.19. Температура замерзания морской воды

Значение температуры замерзания морской воды  $T_f$  определяется ее лимитирующим эффектом; ниже температуры  $T_f$  вода не охлаждается. Поэтому на всех  $T, S$ -диаграммах изопикны (изостеры) правильно проводить только до линии температуры замерзания.

Для определения понижения точки плавления льда (точки замерзания чистой воды) с увеличением давления воспользуемся уравнением Клаузиуса-Клапейрона, являющегося функцией сосуществования двух фаз - воды и льда:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v' - v'')}{\lambda}, \quad (3.19.1)$$

где  $\lambda = T(\eta' - \eta'')$  - теплота перехода;  $v'$  и  $v''$  - удельные объемы воды и льда. Вывод уравнения (3.19.1) приводится в п. 3.18. Если в уравнение Клаузиуса-Клапейрона подставить значение абсолютной температуры  $T=273\text{K}$ , удельные объемы воды и льда  $v'=1000$  и  $v''=1091$  ( $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ ) и теплоту плавления, то получим:

$$\frac{dT}{dp} \cong -0,0075^\circ\text{C} \cdot \text{бар}^{-1}.$$

Понижение точки замерзания раствора определяется формулой Вант Гоффа:

$$\Delta T = -\frac{RT_0^2}{\lambda'} \frac{N_1}{N_0}, \quad (3.19.2)$$

где  $N_1$  и  $N_0$  - молярная концентрация чистого растворителя (воды) и растворенного вещества;  $\lambda'=225 \cdot 18 \cdot 10^3$  Дж - теплота плавления одного моля растворителя;  $T_0=273,1\text{K}$  - температура плавления чистого растворителя;  $R = 8314$  Дж·кмоль $^{-1}$ ·К $^{-1}$  - универсальная (молярная) газовая постоянная. В морской воде при  $S=35$  молярная концентрация чистой воды  $N_0$  равна  $\approx 54$  моль·кг $^{-1}$ , а основных солей  $N_1 \cong 1$  моль·кг $^{-1}$ . Тогда  $N_1/N_0 \cong 0,0185$ . Подставив это отношение в (3.19.2), получим, что  $\Delta T \cong -1,9^\circ\text{C}$ .

В современных исследованиях используется эмпирическая формула, предложенная в работе [Millero, Leung, 1976]:

$$T_f(S, p) = -0,0575S + 1,710523 \cdot 10^{-3} \cdot S^{3/2} - \\ - 2,154996 \cdot 10^{-4} \cdot S^2 - 7,53 \cdot 10^{-4} p, \quad (3.19.3)$$

где  $p$  - давление в дбарах. Формула (3.19.3) справедлива в диапазоне практической солености от 4 до 40 и давления от 0 до 500 дбар (рис.3.8.1).

С помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона значение  $dT_f/dp$  можно экстраполировать до глубины  $\approx 2700$  дбар. На этой предельной глубине существования температуры наибольшей плотности температура замерзания чистой воды равна  $\approx -2^\circ\text{C}$ .

### 3.20. Вязкость

Вязкость или внутреннее трение – свойство жидкостей или газов оказывать сопротивление при перемещении одного слоя относительно другого. Если же жидкость движется как единое целое, то внутреннее трение не возникает. Для выяснения сущности этого явления рассмотрим следующий элементарный опыт. Возьмем две бесконечные плоские и параллельные друг другу пластины, расстояние между которыми равно  $h$ . Пусть верхняя пластина движется относительно нижней с постоянной скоростью  $u$ . Чтобы такое движение существовало, к жидкости в направлении движения должна быть приложена касательная сила, уравнивающая силу внутреннего трения. Опыт показывает, что сила трения  $\tau$ , отнесенная к единице площади пластины, т.е. касательное напряжение, прямо пропорциональна скорости  $u$  и обратно пропорциональна расстоянию  $h$ . Вместо отношения  $u/h$  в общем случае одномерного движения можно взять отношение  $du/dh$ :

$$\tau = \mu du/dh. \quad (3.20.1)$$

Коэффициент пропорциональности  $\mu$ , который зависит от природы жидкости, называют *коэффициентом динамической вязкости* или просто *вязкостью*. Чем больше значение  $\mu$ , тем больше вязкость жидкости и тем больше сила, которую надо затратить для преодоления трения между слоями для сохранения равномерного движения пластины. Выражение (3.20.1) называют законом трения Ньютона [Шлихтинг, 1969]. Часто вместо динамической вязкости применяют отношение величин вязкости и плотности, называемое *кинематической вязкостью*  $\nu$ :

$$\nu = \mu/\rho. \quad (3.20.2)$$

Размерность динамической вязкости, очевидно,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а кинематической вязкости  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Чаще при измерении  $\mu$  используется единица давления, умноженного на секунду:  $\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$  или внесистемная единица – пуаз. 1 пуаз равен  $0,1 \text{ Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ , а  $1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 9,81 \text{ Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Процесс передачи импульса от слоя с большей скоростью к другому слою зависит от конкретных особенностей межмолекулярных сил в жидкости. Очевидно, особенности структуры воды, описанные в главе 1, определяют зависимость вязкости от ее основных параметров – температуры, солёности и давления. При возрастании температуры



ослабевают водородные связи, следовательно, переход молекул из одного слоя в другой облегчается и значение коэффициента вязкости падает. Наличие растворенных веществ-электролитов в целом упрочняет структуру воды и повышает вязкость. Зависимость вязкости от давления – одно из проявлений аномальности воды, как отмечалось в параграфе 1.3. Вязкость «нормальных» жидкостей с увеличением давления повышается, т.к. уменьшается среднее расстояние между молекулами [Хорн, 1972]. Напротив, значение  $\mu$  в морской воде при температуре менее 20°C понижается во всех реально встречающихся в океане диапазонах давлений, и лишь при давлениях 1000-1500 бар вязкость начинает возрастать.

Наиболее точные эмпирические зависимости для вязкости морской воды приведены Зидлером и Петерсом [Siedler, Peters, 1986]. После несложных преобразований представленных в этой работе относительных зависимостей значение  $\mu$  для пресной воды как функции температуры будет выглядеть так:

$$\mu = 0,001002 \cdot 10^{(22,6872 - 1,0978T - 0,001827T^2)/(T+89,93)}, \quad (3.20.3)$$

где  $T$  – температура, °C,  $\mu$  – вязкость, Н·с·м<sup>-2</sup>. Проверочное значение –  $4,0387 \cdot 10^{-4}$  Н·с·м<sup>-2</sup> при  $T=70^\circ\text{C}$ .

В работе [Siedler, Peters, 1986] приводится полученная Миллеро зависимость вязкости  $\mu$  от объемной хлорности морской воды  $C$ , которая связана с соленостью  $S$  и плотностью  $\rho$  (в кг·м<sup>-3</sup>) в соответствии со шкалой Кокса (3.2.5) соотношением  $C = (\rho \cdot S)/1806,55$ . Выражение имеет вид:

$$\mu_s = \mu(S, T) / \mu(0, T) = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C, \quad (3.20.4)$$

где  $A = 5,185 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,0675 \cdot 10^{-4}$ ,  $B = 3,300 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,591 \cdot 10^{-3}$ .

Зависимость вязкости от давления может быть представлена в виде поправки вида [Siedler, Peters, 1986]:

$$\mu(35, t, p) = \mu(35, t, 0) + \Delta\mu, \quad (3.20.5)$$

$$\Delta\mu = p_a \cdot [a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + p_a \cdot (a_4 + a_5 t + a_6 t^2)]$$

где  $p_a = p + 10,13$ ;  $a_1 = -1,8266 \cdot 10^{-8}$ ;  $a_2 = 1,3817 \cdot 10^{-9}$ ;  $a_3 = -2,6362 \cdot 10^{-11}$ ;  $a_4 = 9,8965 \cdot 10^{-13}$ ;  $a_5 = -6,325 \cdot 10^{-14}$ ;  $a_6 = 1,2115 \cdot 10^{-15}$ .

Хотя формула (3.20.5) разработана для океанического диапазона солености, она может применяться для солоноватых и даже пресных вод. Ошибка этой формулы относительно наблюдаемых значений при

давлениях до 10000 дбар составляет для пресной воды примерно 3%, а для воды с соленостью 35 епс не более 0,4%.

На рис.3.20.1а представлена зависимость коэффициента динамической вязкости от солености при атмосферном давлении, а на рис.3.20.1б – зависимость  $\mu$  от давления при  $S=35$  епс. Наибольшее влияние на вязкость, очевидно, оказывает температура: при ее повышении от 0°C до 30°C значение коэффициента  $\mu$  падает более чем вдвое, а увеличение солености от 0 до 35 епс повышает вязкость менее чем на 20%. Влияние давления сказывается лишь при температурах ниже 5° и не превышает 4%. Для кинематической вязкости влияние солености и давления будут еще меньше, так как одновременно со значением  $\mu$  аналогично изменяется и плотность воды.

Отметим в заключение, что молекулярная вязкость в реальном океане играет подчиненную роль для большинства видов движений. Исключение составляют оценка эффектов диссипации энергии в тепло, возникновение турбулентности, расчет параметров мелкомасштабной конвекции, динамика взвеси и ряд других задач. Вместо уравнения (3.20.1) для оценки переноса импульса применяется его аналог, где вместо постоянной скорости  $u$  используется осредненная за некоторый интервал времени соответствующая компонента вектора скорости течения, а коэффициент  $\mu$  заменяется на так называемый коэффициент турбулентного обмена количеством движения, который превосходит динамическую вязкость на несколько порядков. Подробнее с турбулентным обменом в океане можно познакомиться в работе О.И. Мамаева [1970].

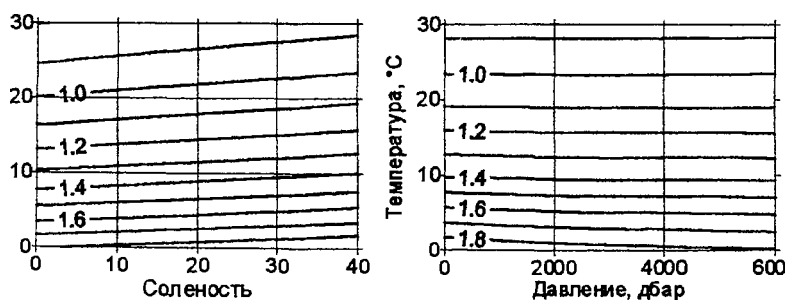


Рис. 3.20.1. Зависимость молекулярной вязкости ( $10^3 \text{ н}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-2}$ ) при различных температурах от: а) солености при атмосферном давлении; б) давления при солености  $S=35$  епс

### 3.21. Поверхностное натяжение

На частицы, находящиеся в тонком слое вблизи поверхности жидкости, действуют со стороны других молекул жидкости силы, равнодействующая которых направлена внутрь жидкости по нормали к поверхности раздела. Это объясняется слабым притяжением со стороны молекул пара вследствие их резко пониженной концентрации по сравнению с жидкостью. При увеличении поверхности жидкости часть молекул из подповерхностных слоев должна быть поднята к границе раздела. Для этого необходимо затратить работу, которая при изотермическом процессе пойдет на увеличение свободной энергии поверхности. Поскольку поверхность раздела жидкость-пар однородна, свободная энергия поверхности пропорциональна площади поверхности. В термодинамике система в изотермических условиях стремится достигнуть состояния с наименьшей свободной энергией. Поэтому поверхность жидкости стремится сократиться. Из-за этого вдоль поверхности жидкости действуют силы, называемые силами поверхностного натяжения. Численно эта сила равна плотности поверхностной свободной энергии, ее величина на  $1 \text{ м}^2$  поверхности называется *поверхностным натяжением*.

Поверхностное натяжение на границе с воздухом – важная характеристика интенсивности молекулярных сил в воде. По мнению Хорна [1972], в области влияния поверхностного натяжения существует зона упорядоченной структуры толщиной в несколько тысяч молекулярных слоев с более прочными водородными связями. При этом ближайший к границе молекулярный слой ориентирован к воздушной среде атомами кислорода, а плотность воды в этом слое может понижаться по сравнению с нижележащими слоями на 20-25% [Lebedev et al., 1989]. Еще одна важная особенность поверхностного микрослоя, оказывающая влияние на поверхностное натяжение – вытеснение из него нонов растворенных веществ в подповерхностные слои, приводящее к уменьшению солености.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры вытекает из молекулярной структуры верхнего микрослоя воды. Чем выше температура, тем меньше поверхностное натяжение из-за меньшей силы взаимодействия между молекулами граничного слоя. Это уменьшение по сравнению с влиянием на динамическую вязкость невелико: при повышении температуры от  $0^\circ$  до  $50^\circ\text{C}$  вязкость воды падает в 3 раза, а поверхностное натяжение уменьшается только на 10%. Наличие солей в малых концентрациях (порядка 0,1 епс) понижает поверхностное натяжение воды, а для реальных морских условий можно отметить его незначительное повышение (менее 1% для 35 епс) по сравнению с

чистой водой [Хорн, 1972] Наиболее точный вид зависимости поверхностного натяжения  $\gamma$  от температуры  $T(^{\circ}\text{C})$  можно найти в работе [Siedler, Peters, 1986] Если объединить приведенную этими авторами формулу с зависимостью поверхностного натяжения от концентрации ионов хлора [Хорн, 1972] и использовать шкалу Кокса для солёности, можно получить следующее выражение для  $\gamma$  ( $\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$ ):

$$\gamma(T, S) = 7,562 \cdot 10^{-2} - 1,3928 \cdot 10^{-4} T - 3,063 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,209 \cdot 10^{-5} S \quad (3.21.1)$$

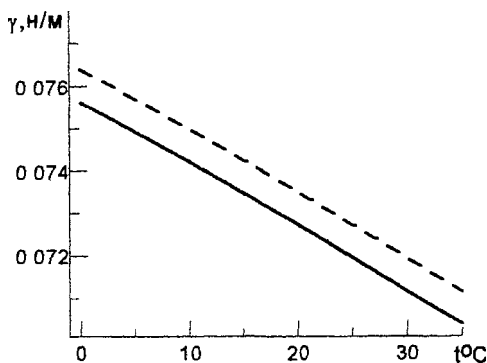


Рис. 3.21.1. Зависимость поверхностного натяжения ( $\text{н/м}$ ) от температуры для пресной (сплошная линия) и морской воды при  $S=35$  епс (пунктирная линия)

График зависимости поверхностного натяжения от температуры для пресной воды и воды с солёностью 35 епс приведен на рисунке 3.21.1

Помимо обеднения поверхностного микрослоя солями, увеличивающими поверхностное натяжение, можно отметить и другой процесс — обогащение этого слоя

веществами, уменьшающими поверхностное натяжение и, следовательно, понижающими свободную энергию поверхности. Такие вещества называются *поверхностно-активными*, к ним относится большинство органических пленок на поверхности океана, обязанных своим происхождением как природным биологическим процессам, так и антропогенным загрязнением.

Для чистой океанской воды при температуре  $20^{\circ}$  характерное значение  $\gamma$  составляет примерно  $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$ , естественные биологические пленки понижают эту величину до  $(5,0-6,0) \cdot 10^{-2} \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$ , а пленка нефти на воде может уменьшить поверхностное натяжение в 3-4 раза — до  $(1,4-2,5) \cdot 10^{-2} \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$  [Попов, Федоров, Орлов, 1979]. Естественные пленки под действием ветра, волн, брызг непрерывно разрушаются и время их жизни невелико. Все возрастающее загрязнение поверхностно-активными веществами (нефтяные углеводороды, моющие вещества-детергенты) приводит к появлению долгоживущих пятен и значительно изменяет протекание физико-химических и биологических процессов в океане.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Архипкии В.С.** Алгоритмы и программы на Фортране для обработки океанологической информации. М.: Изд-во Московского университета, 1992. - 83 с.
2. **Архипкии В.С., Бережной В.Ю.** Стерические колебания уровня Черного моря. Океанология, 1995, т.35, №6, с. 809-816.
3. **Базаров М.П.** Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. - 376 с.
4. **Бреховских Л.М., Гончаров В.В.** Введение в механику сплошных сред. М.: Наука, 1982, 335 с.
5. **Гилл А.** Динамика атмосферы и океана. Т. 1,2. М.: Мир, 1986, т.1. - 397 с., т.2. - 415 с.
6. **Деев М.Г.** Акустика океана. М.: Изд-во Московского университета, 1992. - 78 с.
7. **Добролюбов С.А., Мамаев О.И.** Об уточнении упрощенного уравнения состояния морской воды. Вест. Моск. ун-та, сер. 5, геогр., 1987, № 1, Деп. ВИНТИ № 6894 от 30.09.86. - 7 с.
8. **Зацепина Г.Н.** Свойства и структура воды. М.: Изд-во Московского университета, 1974. - 167 с.
9. **Зубов Н.Н.** Морские воды и льды. М.: Гидрометеиздат, 1938. - 453 с.
10. **Зубов Н.Н.** Динамическая океанология. М.-Л.: Гидрометеиздат, 1947. - 430 с.
11. **Зубов Н.Н., Сабинин К.Д.** Вычисление уплотнения при смешении морских вод. М.: Гидрометеиздат, 1958. - 39 с.
12. **Каменкович В.М.** Основы динамики океана. Л.: Гидрометеиздат, 1973. - 240 с.
13. **Каменкович В.М., Монин А.С.** Основные положения термогидродинамики океана. В кн.: Физика океана. Т. 1. Гидрофизика океана. Под ред. В.М. Каменковича, А.С. Монина. М.: Наука, 1978, с. 85-112.
14. **Кильматов Т.Р.** Методы неравновесной термодинамики в физической океанологии. Владивосток, ДВО АН СССР, 1987. - 80 с.
15. **Мамаев О.И.** Океанографический анализ в системе v-S-T-p. М.: Изд-во Московского университета, 1963. - 228 с.
16. **Мамаев О.И.** Морская турбулентность. М.: Изд-во Московского Университета, 1970. - 204 с.
17. **Мамаев О.И.** Термохалинный анализ вод Мирового океана. Л.: Гидрометеиздат, 1987. - 296 с.

18. **Мамаев О.И.** О сопоставлении уравнений состояния морской воды (Кнудсена-Экмана и Международного 1980 года). Океанология, 1986, т. 26, вып. 3, с. 505-513.
19. **Мамаев О.И., Архипкин В.С.** Таблицы для вычисления вертикальной устойчивости вод океана. Вест. Моск. ун-та, сер. геогр., 1987, № 4, Деп. ВИНТИ № 2152 от 25.03.87. – 46 с.
20. **Мамаев О.И., Архипкин В.С., Добролюбов С.А., Суслов А.А.** Таблицы скорости звука в морской воде. Вест. Моск. ун-та, сер. геогр., 1987, № 5, Деп. ВИНТИ № 5514 от 03.07.87. – 27 с.
21. **Мамаев О.И., Архипкин В.С., Тузилкин В.С.** T,S-анализ вод Черного моря. Океанология, 1994, т.34, №2, с. 178-192.
22. **Матвеев А.Н.** Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1987. – 360 с.
23. **Монин А.С.** О гидротермодинамике океана. Известия АН СССР. ФАО, 1973, т. IX, № 10, с.1063-1068.
24. **Николис Г., Пригожин И.** Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. – 512 с.
25. **О введении** Шкалы практической солености, 1978, и нового Международного уравнения состояния морской воды, 1980. Океанология, 1982, т. 22, вып.2, с. 337-343.
26. **Океанографические таблицы.** 4-е изд. Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 478 с.
27. **Попов Н.И., Федоров К.И., Орлов В.М.** Морская вода: Справочное руководство. М.: Наука, 1979. - 327 с.
28. **Праудмэн Дж.** Динамическая океанография. М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1957. – 418 с.
29. **Пригожин И.** От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985. – 328 с.
30. **Сеидов Д.Г.** Синергетика океанских процессов. Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 288 с.
31. **Скороход А.И., Цыцарин А.Г.** Об уравнениях состояния каспийских вод. Тр. ГОИН, 1995, вып.3, с. 63-72.
32. **Стунжас П.А.** Структура и свойства воды и водных растворов. В кн.: Химия океана. Т. 1. Химия вод океана. Под ред. О.К. Бордовского, В.Н. Иваненкова. М.: Наука, 1979, с. 11-42.
33. **Фен Дж.** Машины. Энергия. Энтропия. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. – 336 с.
34. **Физика океана.** Под ред. Ю.П. Доронина. Л.: Гидрометеиздат, 1978. - 294 с.
35. **Хефс Й.** Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. – 198 с.

36. Хорн Р.А. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М.: Мир, 1972. – 400 с.
37. Пурикова А.П., Пуриков В.Л. О понятии “соленость”. Океанология, 1971, т. XI, № 2, с. 339-342.
38. Пуриков В.Л. Новые данные о температуре замерзания морской воды разной солёности. Океанология, 1976, т.14, №5, с. 798-801.
39. Цыбанева Т.Б. О вычислении термодинамических функций морской воды. Известия АН СССР. ФАО, 1971, т.7, № 7, с. 814-817.
40. Цыцарин Г.В. Введение в гидрохимию. М.: Изд-во Московского Университета, 1988. – 104 с.
41. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969. – 744 с.
42. Эдсолл Дж., Гатфренд Х. Биотермодинамика. М.: Мир, 1986. 296 с.
43. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Пер. с англ. Л.: Гидрометеиздат, 1975. - 280 с.
44. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1974. - 944 с.
45. Bryden H.L. New polynomials for thermal expansion, adiabatic temperatures gradient and potential temperature of sea water. Deep-Sea Res., 1973, v. 20, pp. 401-408.
46. Brewer P.G., Bradshaw A. The effect of the non-ideal composition of seawater on salinity and density. J. Marine Res., 1975, v.33, №2, pp.157-175.
47. Caldwell D.R. The maximum density of pure and saline waters. Deep-Sea Res., 1978, v.25, pp.175-181.
48. Chen C.-T., Millero F.J. Speed of sound in seawater at high pressures. J. Acoust. Soc. Am., 1977, v. 62, pp. 1129-1135.
49. Chen C.-T., Millero F.J. The equation of state of seawater determined from sound speeds. J. Mar. Res., 1978, v.36, №4, pp. 657-691.
50. Chen C.-T., Millero F.J., Li K. New version of Chen-Millero's algorithms for sound speed calculation. J. Acoustic Soc. America, 1994, v.95, №5, pp. 2757-2759.
51. Connors D.M. On the enthalpy of seawater. Limnol. and Oceanogr., 1970, v. 15, pp. 587-594.
52. Craig H. The thermodynamics of sea water. Proc. Natl. Acad. Sci., 1960, v.46, № 9, pp.1221-1225.
53. Del Grosso V.A. Speed of sound in seawater. J. Acoust. Soc. Am., 1974, v. 56, pp. 1084-1091.
54. Doherty B.T., Kester D.R. Freezing point of seawater. J. Marine Res., 1974, v.32, №2, pp.285-300.

55. **Eckart C.** Properties of water. II. The equation of state of water and sea water at low temperatures and pressure. *Amer. J. Sci.*, 1958, v.256, № 4, pp.225-240.
56. **Feistel R.** Equilibrium thermodynamics of seawater revisited. *Progr. Oceanogr.*, 1993, v.31, pp. 101-179.
57. **Fofonoff N.P.** Energy transformation in the sea. Fisheries Research Board of Canada/ Manuscript Report Series (Oceanographic and Limnological), 1961, № 109. - 82 p.
58. **Fofonoff N.P.** Physical properties of sea water. In: *The Sea*. Ed. M. N. Nill. Interscience, New York, 1962, pp. 3-30.
59. **Fofonoff N.P.** Computation of potential temperatures of sea water for an arbitrary reference pressure. *Deep-Sea Res.*, 1977, v.24, pp. 489-491.
60. **Fofonoff N.P., Millard R.S.** Algorithms for computation of fundamental properties of sea water. UNESCO Technical Papers in Marine Science, 1983, v.44. - 53 p.
61. **Fofonoff N.P.** Physical properties of seawater: A new salinity scale and equation of state for seawater. *J. Geophys. Res.*, 1985, v.90, №C2, pp. 3332-3342.
62. **Foldvik A., Kvinge T.** Conditional instability of seawater at the freezing point. *Deep-Sea Res.*, 1974, v.21, pp. 169-174.
63. **Fujino K., Lewis E.L., Perkin R.G.** The freezing point of seawater at pressures up to 100 bars. *J. Geoph. Res.*, v.79, №12, pp. 1792-1797.
64. **Gerbhart B., Mollendorf J.C.** A new density relation for pure and saline water. *Deep-Sea Res.*, 1977, vol. 24, p. 831-848/
65. **Gregg M.C.** Entropy generation in the ocean by small-scale mixing. *J. Phys. Oceanography*, 1984, v.14, pp. 688-711.
66. **International Oceanographic Tables.** Vol. 4. Properties of Sea Water Derived from the Equation of State. UNESCO Technical Papers in Marine Science, 1986, v. 44.
67. **Krummel O.** Handbuch der Ozeanographie. Bd.I, 1907.
68. **Lebedev V., Aizatulin T., Khailov K.** The living ocean. M.: Progress Publ., 1989. - 328 p.
69. **Lewis E.L., Perkin R.G.** Salinity: Its Definition and Calculation. *J.Geoph.Res.*, 1978, vol.83, № C1, pp. 466-478.
70. **Lewis E.L., Perkin R.G.** The Practical Salinity Scale 1978: conversion of existing data. *Deep-Sea Res.*, 1981, vol.28A, № 4, pp. 307-328.
71. **Leyendekkers J.V.** The chemical potentials of seawater components. *Marine Chemistry*, 1972-73, v.1, pp. 75-88.
72. **McDougall T.J.** Neutral Surfaces. *J. Phys. Oceanography*, 1987, v.17, pp. 1950-1964.



73. **Millard R.C., Owens W.B., Fofonoff N.P.** On the calculation of the Brunt-Vaisala frequency. *Deep-Sea Res.*, 1990, v.37, № 1, pp. 167-181.
74. **Millero F.J., Hansen L.D., Hoff E.V.** The enthalpy of seawater from 0 to 30°C and from 0 to 40‰ salinity. *J. Marine Res.*, 1973, v.31, №31, pp. 21-39.
75. **Millero F.J., Emmet R.T.** The effect of dissolved air and natural isotopic distributions on the density of water. *J. Marine Res.*, 1976, v.34, №1, pp. 15-24.
76. **Millero F.J., Kremling K.** The densities of Baltic Sea waters. *Deep-Sea Res.*, 1976, vol.23, pp. 1129-1138.
77. **Millero F.J., Leung W.N.** The thermodynamics of seawater at one atmosphere. *Amer. J. Sci.*, 1976, v. 276, pp. 1025-1077.
78. **Millero F.J.** The thermodynamics of sea water. Part I. The PVT properties. *Ocean Science and Engineering*, 1982, v. 7, № 4, p. 403-460.
79. **Millero F.J.** The thermodynamics of sea water. Part II. Thermochemical properties. *Ocean Science and Engineering*, 1983, v. 8, № 1, pp. 1-40.
80. **Saunders P.M., Fofonoff N.P.** Conversion of pressure to depth in the ocean. *Deep-Sea Res.*, 1976, v.23, pp. 109-111.
81. **Saunders P.M.** Practical conversion of pressure to depth. *J. Phys. Oceanogr.*, 1981, v.11, pp. 573-574.
82. **Siedler G., Peters N.** Properties of sea water. Physical properties (general). In: *LANDOLT-BORNSTEIN, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, Oceanography, 1986, v/3a, pp. 233-264.
83. **Sverdrup H., Johnson M., Fleming R.** The oceans. Their physics, chemistry and general biology. N. Y.: Prentice-Hall, 1942. - 1087 p.
84. **The International System of Units (Si) in oceanography.** UNESCO Technical Papers in marine Science, 1985, v.45. - 124 p.
85. **Wilson W.D.** The speed of sound in sea water as the function of temperature, pressure and salinity. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1960, v. 32, pp. 641-644.

Учебное пособие

**Архипкин Виктор Семенович,  
Добролюбов Сергей Анатольевич**

***Основы термодинамики морской воды***

Издательство АО "Диалог-МГУ".

ЛР N 063999 от 04.04.95

Подписано к печати 4.06.98 г.

Усл.печ.л.9,75. Тираж 150 экз. Заказ 662.

Тел. 939-3890, 939-3891, 928-1042. Тел./Факс 939-3891.

119899, Москва, Воробьевы горы, МГУ.