

СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

§2.1. ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

2.1.1. Принцип термодинамической транзитивности. Эмпирическая температура. Температурные шкалы. В теории тепловых явлений вводятся новые по сравнению с механикой физические величины, одной из которых является *эмпирическая температура*.¹⁾ Для ее измерения используют термометр, обычно представляющий собой сосуд с жидкостью, объем которой изменяется при нагревании или охлаждении. На стенки сосуда наносятся деления-"градусы", по которым можно определить объем жидкости в термометре, а значит и степень ее нагретости.

Чтобы с помощью термометра измерить температуру произвольного тела, следует привести термометр и исследуемое тело в соприкосновение (или в состояние теплообмена). Тогда объем жидкости в термометре начнет изменяться; со временем установится не которое равновесное его значение. Если состояния термометра и исследуемого тела перестали изменяться, то говорят, что установилось *тепловое равновесие*. Термометр, находящийся в тепловом равновесии с

¹⁾ После открытия второго начала термодинамики в середине XIX века было введено *другое* понятие термодинамической температуры.

исследуемым телом, показывает *эмпирическую температуру* данного тела.

Каков физический смысл эмпирической температуры? Какие предсказания можно сделать на основе того, что эмпирические температуры двух тел равны?

Рассмотрим два тела 1 и 2; измерим с помощью двух одинаковых термометров 3 их эмпирические температуры. Пусть они различны. Приведем тела 1 и 2 в состояние теплообмена друг с другом. Через некоторое время вновь измерим эмпирические температуры тел 1 и 2. Окажется, что они изменились. ¹⁾

Таким образом, опыт показывает, что тела с различными эмпирическими температурами при теплообмене изменяют свои состояния. В то же время, если взять тела 1 и 2 с равными эмпирическими температурами, при теплообмене их состояния меняться не будут (рис. 2.1).

Указанный опытный факт можно сформулировать в виде *свойства термодинамической транзитивности*: пусть тело 3 находится в тепловом равновесии с телом 1 и в тепловом равновесии с телом 2; тогда тела 1 и 2 будут находиться в состоянии теплового равновесия друг с другом.

¹⁾ Если кусок железа, принесенного в морозную погоду с улицы, опустить в горячую воду, он нагреется, а вода остынет.

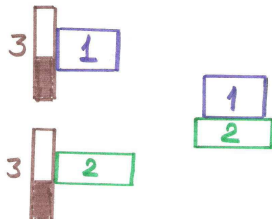


Рис. 2.1. ***

Явным образом принцип термодинамической транзитивности был сформулирован в конце XVIII века шотландским физиком Дж.Блэком. К середине XIX века принцип стал настолько очевиден, что его перестали формулировать явно.

¹⁾ Именно принцип термодинамической транзитивности, лежащий в основе работы термометров, обеспечивает корректность понятия эмпирической температуры, которое можно определить так. Эмпирическая температура — однозначная функция вида системы и ее состояния, удовлетворяющая свойству: у систем в тепловом равновесии друг с другом эмпирические температуры совпадают.

Как показывает определение, можно вводить различные шкалы эмпирической температуры. Действительно, пусть t — эмпирическая температура, измеренная по одной шкале (с помощью какого-то одного термометра). Рассмотрим произвольную взаимно однозначную функцию $t' = f(t)$, одну и ту же для всех видов систем (наклеим на термометр другую шкалу с градусами). Тогда t' можно также рассматривать как эмпирическую температуру, измеренную по другой шкале.

В истории встречались различные температурные шкалы. Общий принцип построения температурных шкал таков:

- выбирают жидкость для термометра;
- присваивают одной или нескольким эталонным точкам определенные значения в градусах (эталонными точками могут быть температура плавления льда, температура кипения воды при атмосферном давлении);
- наносят на шкалу термометра эталонные точки;
- устанавливают принцип, по которому на шкалу термометра наносят промежуточные деления — градусы (само

¹⁾ Утверждение некоторых авторов о том, что свойство термодинамической транзитивности было открыто только в 1921 г. М.Борном, ошибочно.

простое — разделить часть шкалы термометра между эталонными точками на нужное число равных частей).

В настоящее время наиболее популярной в быту является температурная шкала, предложенная Цельсием в первой половине XVIII века. Свой окончательный вид она приняла в 1740 г. ¹⁾ В качестве двух реперных точек (0 °С и 100 °С) выбираются температуры плавления льда и кипения воды при атмосферном давлении; соответствующая шкала "ртутного столбика" термометра делится на 100 равных частей.

Изготовить "эталонную" температурную шкалу достаточно трудно. Даже реперные точки (температура плавления льда и особенно кипения воды) зависят от скачков атмосферного давления. Требуется задать и химический состав жидкости в термометре. Однако все эти трудности в той или иной степени преодолимы.

2.1.2. Опыты Г.В.Рихмана (1744) по смешиванию порций воды с разными температурами. Уравнение теплового баланса. Один из первых калориметрических опытов был проведен российским физиком Г.В.Рихманом (1744). Рихман смешал порции воды с массами m_1, \dots, m_k и эмпирическими температурами t_1, \dots, t_k (измеренными по стоградусной шкале) и измерил эмпирическую температуру смеси.

Как оказалось, при смешивании одинаковых масс воды температура смеси равна среднему арифметическому температур порций:

$$t_c = \frac{t_1 + \dots + t_n}{n};$$

¹⁾ Принцип термодинамической транзитивности в то время еще известен не был.

при смешивании порций воды с разными массами следует брать средневзвешенное значение:

$$t_c = \frac{m_1 t_1 + \dots + m_n t_n}{m_1 + \dots + m_n} \quad (2.1)$$

Формула Рихмана позволяет рассматривать воду при температуре 10 °С как 10%-ный раствор кипящей воды (при температуре 100 °С) в ледяной воде (0 °С).

Результат Рихмана можно проинтерпретировать и с точки зрения концепции *теплового баланса*. Представим формулу (2.1) в виде:

$$m_1(t_c - t_1) + \dots + m_n(t_c - t_n) = 0;$$

назовем величину, пропорциональную $m_i(t_c - t_i)$, количеством теплоты, которое получила i -я порция воды при изменении ее температуры от начального значения t_i до конечного значения t_c ; тогда сумма количеств теплоты, полученных порциями воды, будет равна нулю.

2.1.3. Опыты Дж.Блэка по теплообмену различных веществ. Теплоемкость, количество теплоты. Уравнение теплового баланса. Калория. Во второй половине XVIII века шотландский физик Дж.Блэк проводил опыты по теплообмену тел из *различных* веществ. Блэк установил, что при теплообмене тел с начальными температурами t_i установившаяся температура равна средневзвешенному начальных температур:

$$t_c = \frac{C_1 t_1 + C_2 t_2 + \dots}{C_1 + C_2 + \dots}, \quad (2.2)$$

Коэффициенты C_i , отношение которых можно определить согласно соотношению (2.2) из опыта, называются *теплоемкостями*. За единицу теплоемкости можно принять теплоемкость 1 г воды.

Соотношение Блэка (2.2) можно проинтерпретировать с точки зрения концепции теплового баланса. Назовем

выражение

$$Q_i = C_i(t_c - t_i)$$

количеством теплоты, которое получило i -е тело при изменении его температуры от начального значения t_i до конечного значения t_c . Тогда формулу Блэка можно записать в эквивалентном виде:

$$Q_1 + Q_2 + \dots = 0.$$

За единицу измерения количества теплоты принимается *калория* — количество теплоты, которое получает 1 г воды при нагревании на 1 °С. Единицей измерения теплоемкости является $\frac{\text{кал}}{^\circ\text{C}}$.

Теплоемкость, отнесенная к единице массы вещества, называется *удельной теплоемкостью* данного вещества. Ее можно измерять в $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$.

2.1.4. Теплота фазового перехода. Теплота химической реакции. Как экспериментально показал Блэк, при наличии явлений плавления и парообразования формула (2.2) перестает быть справедливой. Например, при смешивании небольшого количества горячей воды со льдом часть льда тает, а температура системы остается равной 0 °С. Следовательно, тепло, отдаваемое горячей водой, идет на плавление льда, а не на его нагревание.

Для определения установившейся температуры в системах с плавлением и парообразованием следует записывать уравнение теплового баланса, в котором надо, помимо количества теплоты, идущей на изменение температуры, учитывать также и количество теплоты, идущее на изменение агрегатного состояния вещества: это количество пропорционально массе вещества:

$$Q = \lambda m,$$

коэффициент пропорциональности λ называется удельной теплотой фазового перехода (плавления или парообразования).

При записи уравнения теплового баланса для систем с химическими реакциями требуется учитывать отличный от нуля тепловой эффект. В частности, при сгорании топлива выделяется количество теплоты, пропорциональное массе сгоревшего топлива; коэффициент пропорциональности называется удельной теплотой сгорания топлива.

2.1.5. Понятие об опытах Джоуля (1840е) по нагреванию тел за счет совершения работы. Измерение количества теплоты и работы в одних единицах. В течение длительного времени понятия количества теплоты и работы рассматривались как качественно различные. Поэтому для измерения работы была принята своя единица измерения, для измерения количества теплоты — своя.

Только в 1840х годах Дж.Джоуль провел опыты, в которых вода нагревалась за счет перемещения груза вниз (опускаемый груз приводил в движение устройство, размещающее воду, — температура воды при этом увеличивалась). Как показано в опытах, нагревание воды с помощью 1 кал теплоты приводит к тому же изменению температуры, что и с помощью примерно ¹⁾ 4,2 Дж работы.

После опытов Джоуля появилась возможность измерять количество теплоты и работу в одних единицах измерения. В настоящее время количество теплоты измеряется в джоулях, теплоемкости тел — в Дж/°С, удельные теплоемкости веществ — в Дж/(кг · °С).

§2.2. СВОЙСТВА ГАЗОВ

¹⁾ Используются современные обозначения. Джоуль не мог измерять работу в джоулях!

2.2.1. Атмосферное давление. Опыт Торричелли. В 1640-х годах Э.Торричелли провел знаменитый опыт по измерению атмосферного давления, уравнив действие атмосферы столбом ртути высотой H . Поскольку система Торричелли находится в равновесии, можно заключить, что давление столба ртути $\rho g H$ уравнивается давлением атмосферы (рис. 2.2).

Атмосферное давление зависит от погоды; в среднем оно составляет 760 мм рт. ст., или $10^4 \frac{\text{кгс}}{\text{м}^2}$, или 10^5 Па.

2.2.2. Опыт Бойля. Закон Бойля-Мариотта. Дальнейшие исследования свойств воздуха были проведены Р.Бойлем (1660), который изучал зависимость давления воздуха от его плотности. Бойль использовал U-образную трубку, заполненной ртутью: один конец трубки был запаян, другой сообщался с атмосферой (рис. 2.3).

Доливая в открытый конец трубки ртуть, Бойль исследовал зависимость давления воздуха в закрытом конце трубки (измерялось по перепаду высот ртути) от объема воздуха V и установил, что давление P обратно пропорционально объему (пропорционально плотности):

$$PV = \text{const} \text{ или } P \sim \rho.$$

Данное соотношение, вскоре подтвержденное Мариоттом (1675), получило название *закона Бойля-Мариотта*.

Только в XVIII веке удалось осознать условие применимости закона Бойля-Мариотта, на которое не обращали

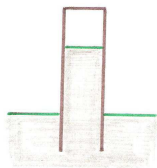


Рис. 2.2. ***

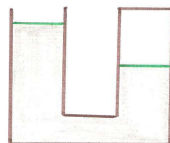


Рис. 2.3. ***

внимание авторы — постоянство температуры. Стал актуальным вопрос о зависимости характеристик воздуха от степени его нагретости.

2.2.3. Опыты по тепловому расширению газов (Амонтон, Гей-Люссак). Представление об абсолютном нуле температуры. Газовая температурная шкала. Исследование теплового расширения газов началось в работе Амонтона (1703). Нагревая колбу с воздухом от температуры замерзания до температуры кипения воды (от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в современных обозначениях), Амонтон обнаружил, что давление воздуха в сосуде постоянного объема при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в $4/3$ раза превосходит давление при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$\frac{P_{100\text{ }^{\circ}\text{C}}}{P_{0\text{ }^{\circ}\text{C}}} = \frac{4}{3}, \quad V = \text{const.}$$

Дальнейшие опыты проводились на протяжении всего XVIII века. Выделим результат Шарля (конец XVIII века), согласно которому давление воздуха в сосуде постоянного объема линейно зависит от температуры. Своих исследований Шарль не опубликовал.

В 1802 г. Гей-Люссак провел опыты по тепловому расширению газов и исследовал зависимость объема V газов от температуры t при атмосферном давлении. В начале XIX века уже появилась возможность исследовать тепловое расширение не только воздуха, но и азота, кислорода, водорода. Как показал опыт Гей-Люссака, зависимость $V(t)$ является линейной (рис. 2.4).

Поскольку отношение объемов газа при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ оказалось вне зависимости от вида газа равным

$$\frac{V_{100\text{ }^{\circ}\text{C}}}{V_{0\text{ }^{\circ}\text{C}}} = 1,375, \quad P = \text{const},$$

продолжение графика зависимости $V(t)$ пересекается с осью t в точке $t_0 \simeq -270\text{ }^{\circ}\text{C}$; можно записать

$$V(t) \sim t - t_0, \quad P = \text{const}$$

и проинтерпретировать температуру t_0 как *абсолютный нуль температуры*, не зависящий от вида газа. Современное значение абсолютного нуля $t_0 = -273,15$ °С.

Чтобы упростить запись результата Гей-Люссака, можно ввести *газовую температурную шкалу*: температура T тела по этой шкале — это разность температуры по шкале Цельсия и абсолютного нуля температуры:

$$T = t - t_0.$$

Значение температуры по газовой температурной шкале совпадает со значением температуры в градусах Кельвина¹⁾: температуре в 0 °С соответствует примерно 273 °К, 20 °С соответствует 293 °К и т.д.

Комбинируя результаты Бойля и Гей-Люссака, приходим к соотношению, связывающему давление, объем и температуру данной порции газа:

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

2.2.4. Закон кратных отношений Гей-Люссака, его роль в подтверждении атомной теории Дальтона. Закон Авогадро. Установление молярных масс веществ

¹⁾ Точное определение термодинамической температурной шкалы Кельвина использует второе начало термодинамики. Тот факт, что температура, измеренная газовым термометром, совпадает термодинамической температурой, выраженной в кельвинах, нуждается в отдельном обосновании.

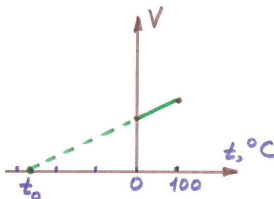


Рис. 2.4. ***

и их химических формул. Исследуя свойства газов при химических реакциях, Гей-Люссак (1808) пришел к закону кратных отношений: объемы газов, реагирующих при нормальных условиях (комнатная температура, атмосферное давление), относятся друг к другу как целые числа. Например, для реакции разложения аммиака

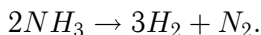


Гей-Люссак обнаружил, что объемы реагирующих водорода, азота и аммиака относятся как

$$V_{\text{водород}} : V_{\text{азот}} : V_{\text{аммиак}} = 1 : 3 : 2. \quad (2.3)$$

Закон кратных отношений послужил важным доводом в пользу развитой на рубеже XVIII- XIX веков атомной теории Дальтона, согласно которой при химических реакциях происходит перераспределение атомов, входящих в молекулы.

Авогадро (1811) дал следующую трактовку закону кратных отношений: *одно и то же количество молекул любого вещества занимает при нормальных условиях один и тот же объем.* Тогда соотношение (2.3) означает, что одна молекула водорода соединяется с тремя молекулами азота, образуя две молекулы аммиака. Отсюда устанавливается химический состав веществ (водород H_2 , азот N_2 , аммиак NH_3) и записывается уравнение реакции:



С помощью закона Авогадро оказалось возможным измерять отношения количеств молекул газов, а значит и сами количества веществ с точностью до умножения на константу. За единицу измерения количества вещества принят *моль* — количество вещества, содержащееся в 12 г углерода. Также 1 моль приблизительно равен количеству вещества, содержащемуся в 1 г атомарного водорода, 2 г

молекулярного водорода, 16 г атомарного кислорода, 32 г молекулярного кислорода.

Молярной массой вещества называют отношение массы вещества m к его количеству ν :

$$M_m = \frac{m}{\nu}.$$

Если известна формула молекулы вещества, его молярную массу можно рассчитать, зная атомные массы отдельных элементов.

2.2.5. Универсальная газовая постоянная. Уравнение состояния идеального газа. Комбинируя результаты опытов Бойля, Гей-Люссака и Авогадро, приходим к *уравнению идеального газа* ¹⁾:

$$\frac{PV}{\nu T} = R = \text{const.} \quad (2.4)$$

Действительно, отношение R , согласно опытам Бойля и Гей-Люссака, не изменяется при изменении объема газа как при постоянной температуре, так и при постоянном давлении. Не меняется оно согласно закону Авогадро и при изменении вида вещества. Следовательно, величина R , называемая *универсальной газовой постоянной*, является фундаментальной физической константой: ее значение равно

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{К}}.$$

2.2.6. Свойства насыщенного водяного пара (давление и плотность, их зависимость от температуры). Относительная влажность. Значение давления насыщенного пара воды при 100 градусах Цельсия. Закон Дальтона. Основные свойства водяного пара были установлены в опытах Дальтона на рубеже XVIII- XIX.

¹⁾ В школьных учебниках соотношение (2.4) называется уравнением Менделеева-Клапейрона

Как показал Дальтон, испарение воды из сосуда продолжается до тех пор, пока плотность водяного пара не достигнет некоторого максимально возможного при данной температуре значения $\rho_{\text{нас}}(t)$. Такой пар называют *насыщенным*. Пар с большей плотностью создать не удастся: он начнет конденсироваться в жидкость. Для воздуха, содержащего ненасыщенный пар плотности $\rho < \rho_{\text{нас}}$, вводят понятие *относительной влажности* $x = \rho/\rho_{\text{нас}}$

Для расчета давления пара можно использовать уравнение идеального газа. Давление насыщенного пара воды $P_{\text{нас}}(t)$, пропорциональное произведению $\rho_{\text{нас}}T$, является важной характеристикой системы "вода - водяной пар". Поскольку плотность насыщенного водяного пара растет с ростом температуры, график зависимости давления насыщенного пара от температуры является кривой, выпуклой вниз (рис. 2.5).

Найдем, чему равно давление насыщенного пара воды при температуре ее кипения.

Явление кипения воды заключается в том, что внутри жидкости образуются пузырьки с паром, которые начинают выходить за пределы жидкости. Чтобы пузырек не схлопнулся, давление в нем не должно быть меньше атмосферного. Таким образом, явление кипения начнет происходить, когда давление насыщенного пара станет равно 1 атм.

Таким образом, $P_{\text{нас}}(100\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1\text{ атм} = 10^5\text{ Па}$.

При расчете давления смеси воздуха и пара следует *складывать* давления отдельных газов. Обобщая утвержде-

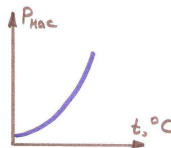


Рис. 2.5. ***

ние о сложении давлений на смеси произвольных газов, Дальтон пришел к своему знаменитому закону: давление смеси газов равно сумме давлений отдельных газов.