

1.3. Простейшие параметры: масса, объем, давление

Основные физические и химические свойства тел не зависят от их размеров (если исключить из сопоставления чрезмерно малые крупички вещества). Поэтому обычно общая масса тела для термодинамики не существенна. Представление об общей массе тела, являющееся основным для механики, в термодинамике уступает место представлению о плотности.

Плотностью, как известно, называют отношение массы тела к его объему, или, иными словами, массу, содержащуюся в единице объема.

В термодинамике часто приходится иметь дело с изменением плотности тел как результатом сжатия, нагревания и т. д. При этом обычно масса изучаемого тела, согласно условиям опыта, остается неизменной и плотность изменяется только в связи с изменением объема тела. А так как плотность есть отношение массы тела к его объему, то изменение плотности вызывается в указанных случаях изменением знаменателя этого отношения. Поэтому удобнее рассматривать не плотность, а обратное ей отношение — отношение объема тела к массе. Эта величина, измеряемая объемом, который занят единицей массы, называется, как известно, *удельным объемом*.

Масса характеризует свойство инертности, которое проявляется при изменении состояния движения. Но в термодинамике чаще всего рассматриваются покоящиеся тела, поэтому обычные, принятые механикой, единицы массы (грамм, килограмм) оказываются для целей термодинамики менее удобны, чем химическая единицы массы — моль. *Модем*, или *грамм-молекулой*, называют количество вещества, содержащее столько граммов, как велик его молекулярный вес. Моль любого вещества содержит, как известно, $N_A = 6,0247 \cdot 10^{23}$ молекул («число Авогадро»).

В случае смеси нескольких веществ можно говорить лишь о среднем молекулярном весе — понятие, в сущности чуждое химии, но бесполезное для термодинамики.

Средним молекулярным весом химически неоднородного вещества (смеси, раствора, сплава и т. д.) называют молекулярный вес, который был бы присущ этому веществу, если бы оно было химически однородно и состояло из молекул, имеющих массу такую же, какова средняя масса молекул, фактически содержащихся в смеси.

Пусть 1 г смеси состоит из q_1 долей грамма некоторого первого вещества с молекулярным весом M_1 , q_2 долей грамма второго вещества с молекулярным весом M_2 и т. д. Так как моль содержит N_A молекул, то 1 г первого вещества содержит N_A/M_1 молекул, а q_1 долей грамма содержат $(q_1/M_1) N_A$ молекул; q_2 долей грамма второго вещества содержат $(q_2/M_2) N_A$ молекул и т. д. Следовательно, в 1 г заданной смеси находится $(\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \dots) N_A$ молекул.

Пусть M есть средний молекулярный вес смеси. В одном моле содержится N_A молекул, значит, число молекул в 1 г смеси равно N_A/M . Следовательно,

$$\frac{N_A}{M} = \left(\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \dots \right) N_A$$

или

$$M = 1 / \left(\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \dots \right), \quad (1.1)$$

где $q_1 + q_2 + \dots = 1$. Эта формула служит для вычисления среднего молекулярного веса, когда задан весовой состав смеси.

Например, воздух по весу состоит (приблизительно) из 76% азота, 23% кислорода и 1% аргона. Молекулярный вес азота, округляя, примем

равным 28 и аргона 40. Средний молекулярный вес воздуха находим по формуле

$$M_{\text{возд}} = 1 / \left(\frac{0,76}{28} + \frac{0,23}{32} + \frac{0,01}{40} \right) = 28,9.$$

Если бы средний молекулярный вес смеси являлся величиной среднеарифметической по отношению к молекулярным весам веществ, составляющих смесь (вычисляемую с учетом количественного участия этих веществ в составе смеси), то была бы справедлива формула

$$M = q_1 M_1 + q_2 M_2 + \dots + q_n M_n \text{ (неверная формула!)}.$$

В действительности, как мы видели, средний молекулярный вес химически неоднородного тела есть величина среднегармоническая по отношению к молекулярным весам составляющих веществ (конечно, вычисляемая с учетом их количественного участия в составе смеси):

$$\frac{1}{M} = \frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \dots + \frac{q_n}{M_n} \text{ (верная формула)}.$$

Объем, занятый одним молекул вещества, называют его *молекулным объемом*. По закону Авогадро все идеальные газы независимо от их химической природы при равных температурах и равных давлениях имеют одинаковый молекулный объем. При температуре $t = 0^\circ \text{C}$ и при нормальном атмосферном давлении объем моля любого идеального газа равен

$$v_0 = 22,41 \text{ л.}$$

В термодинамике изучаются по преимуществу процессы в системах неподвижных тел. Силы, действующие на эти тела, должны уравниваться вокруг центра тяжести. Поэтому в термодинамике напряженность внешних сил измеряют *давлением*, которое силы производят на единицу поверхности тела. Но действие равно противодействию, и давление, оказываемое телом на сжимающую его оболочку, равно, а по знаку противоположно давлению, которое эта оболочка производит на тело. Принято буквой p обозначать давление, которое тело оказывает на оболочку; оно положительно, когда тело сжато и когда, следовательно, давление направлено наружу, и оно отрицательно, когда тело всесторонне растянуто. Чаще всего давление выражают в технических атмосферах или в физических атмосферах.

Технической атмосферой ($ат$ или $\kappa\Gamma/\text{см}^2$) называется давление в один килограмм на квадратный сантиметр. *Физической атмосферой* ($атм$) называется давление веса столба ртути высотой в 76 см при 0°C . В обоих случаях имеется в виду вес на уровне моря и на широте 45° . Плотность ртути при 0°C равна $13,595 \text{ г/см}^3$. Умножая это число на 76, найдем, что столб ртути с поперечным сечением в 1 см^2 , высотой в 76 см весит 1033,3 г. Следовательно,

$$p \text{ (в } \kappa\Gamma/\text{см}^2) = 1,0333 \text{ (} p \text{ в } атм).$$

В интернациональной системе единиц (СИ) давление измеряется в ньютонах на квадратный метр. В системе сантиметр — грамм — секунда единицей давления служит давление в одну дину на квадратный сантиметр или же в миллион раз большее давление, получившее название бар:

$$1 \text{ бар} = 10^6 \text{ дин/см}^2 = 10^5 \text{ н/м}^2.$$

Один килограмм весит на высоте уровня моря и на широте 45° 980 665 дин. Следовательно,

$$p \text{ (в барах)} \approx 0,9807 \text{ (} p \text{ в } \kappa\Gamma/\text{см}^2).$$