

Pt10 Rh/Pt. Если один спай термопары находится при температуре 0°C , то температура t другого спаия связана с электродвижущей силой \mathcal{E} термопары соотношением

$$\mathcal{E} = a + bt + ct^2,$$

где постоянные a , b , c вычисляются из измерений э. д. с. в точках затвердевания сурьмы, серебра и золота.

В реперных точках Международная практическая температурная шкала согласуется очень точно с термодинамической шкалой. В промежутках между ними расхождения с термодинамической шкалой настолько малы, что ими в большинстве практических измерений можно пренебречь.

Выше температуры затвердевания золота применяется оптический пирометр, проградуированный с помощью законов теплового излучения тел.

Для установления температурной шкалы в диапазоне $0,8 - 5$ К, как правило, используют измерения давления насыщенных паров гелия. Ниже $0,8$ К температура обычно определяется путем измерений либо давления паров редкого изотопа ^3He (до $0,4$ К), либо магнитной восприимчивости некоторых парамагнитных солей (\sim до 10^{-3} К).

§ 7. Законы идеальных газов

1. *Идеальными называются газы, строго подчиняющиеся законам Бойля—Мариотта и Гей-Люссака.* Эти законы выражаются уравнениями (4.1) и (4.3) при дополнительном условии, что постоянная α одинакова для всех идеальных газов. Все прочие газы называются *реальными*.

Уравнение (4.1), связывающее температуру, давление и объем идеального газа в состоянии теплового равновесия, называется его *уравнением состояния*. Входящая в это уравнение постоянная C пропорциональна массе и зависит от химической природы газа. Введем для измерения количества вещества новую единицу — *моль*, масса которой различна для различных веществ. Модем какого-либо вещества называется количество этого вещества, содержащее столько молекул, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода C^{12} . Тысяча молей называется *киломодем*. Таким образом, по определению, в одном моле различных веществ содержится одно и то же число молекул. В кинетической теории газов будет показано, что для идеальных газов справедлив *закон Авогадро*. Согласно этому закону *в одинаковых объемах идеальных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул*. Отсюда следует, что при одинаковых температурах произведение PV для одного моля различных идеальных газов имеет одно и то же значение. На этом основано измерение абсолютной величины

моля в граммах, а также молекулярных масс газов. Найдено, что моль кислорода содержит приблизительно 32 г, моль азота — 28 г, моль водорода — 2,016 г и т. д. Эти числа в то же время дают значения *молекулярных масс* соответствующих веществ.

До 1961 г. определение моля и молекулярных масс основывалось на *кислородной шкале*. Существовало две кислородных шкалы: *физическая* и *химическая*. В физической шкале основному изотопу кислорода O^{16} приписывалась атомная масса точно 16. В химической шкале принималось, что средняя атомная масса естественной смеси изотопов кислорода равна точно 16. Однако при масс-спектрометрических измерениях более удобна *углеродная шкала*, так как углерод дает гораздо больше различных соединений, чем кислород. Углеродная шкала и была принята в 1961 г. Международным союзом по чистой и прикладной химии. В этой шкале изотопу углерода C^{12} приписывается атомная масса точно 12. Углеродная шкала очень мало отличается от физической кислородной шкалы.

Для одного моля или одного киломоля идеального газа уравнение состояния запишется в виде

$$pV = RT, \quad (7.1)$$

где постоянная R , ввиду закона Авогадро, имеет одно и то же значение для всех газов. Но это было указано Д. И. Менделеевым (1834—1907). Уравнение (7.1) обычно называют *уравнением Клапейрона* (1799—1864) или *Менделеева — Клапейрона*, а постоянную R — *универсальной газовой постоянной*. Ее численное значение можно найти, измерив объем V моля идеального газа при нормальном давлении ($P = 1,01325 \cdot 10^6$ дин/см²) и при температуре 0 °C ($T = 273,15$ К). По современным данным $V = (22413,6 \pm \pm 0,9)$ см³/моль. Используя это значение, нетрудно получить $R = (8,31434 \pm 0,00035) \cdot 10^7$ эрг/(К·моль) = $(8,31434 \pm \pm 0,00035)$ Дж/(К·моль) = 0,0821 л·атм/(К·моль).

Если газ содержит ν молей, то уравнение Клапейрона примет вид

$$PV = \nu RT. \quad (7.2)$$

2. Найдем теперь уравнение состояния для смеси идеальных газов. Для этого воспользуемся эмпирически установленным *законом Дальтона* (1766—1844). Пусть в различных сосудах одинакового объема V заключены различные идеальные газы, поддерживаемые при одной и той же температуре T . Обозначим давления этих газов через P_1, P_2, P_3, \dots . Какое давление P установится, если все газы смешать в том же объеме и поддерживать прежнюю температуру смеси T ? Закон Дальтона утверждает, что

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (7.3)$$

Давления P_1, P_2, \dots называются *парциальными давлениями* газов, входящих в смесь. Таким образом, по закону Дальтона *давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов*.

Пусть ν_i — число молей i -го газа. Тогда $P_i V = \nu_i R T$. Поэтому, умножая обе части соотношения (7.3) на V , получим:

$$PV = \nu RT,$$

где ν — общее число молей в смеси, т. е. величина $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots$. Уравнение состояния смеси идеальных газов, таким образом, имеет такой же вид, как и уравнение состояния химически однородного идеального газа. Поэтому на основании уравнения состояния идеального газа нельзя решить, имеем ли мы дело с химически однородным газом или с механической смесью таких газов.

§ 8. Уравнение состояния и его следствия для бесконечно малых процессов

1. Опыт показывает, что в состоянии термодинамического равновесия объем V , давление P и температура T находятся в функциональной зависимости не только для идеальных, но и для реальных газов, а также для любых физически однородных и изотропных тел. Эту функциональную зависимость можно выразить уравнением

$$f(P, V, T) = 0. \quad (8.1)$$

Вид функции $f(P, V, T)$ различен для различных тел. Соотношение (8.1) называется *уравнением состояния тела*. Для идеальных газов уравнением состояния является уравнение Клапейрона (7.1). Реальные газы лишь приближенно следуют уравнению Клапейрона. К нему необходимо ввести поправки, которые будут рассмотрены в гл. VIII.

Уравнение состояния принадлежит к числу важнейших характеристик макроскопических свойств физически однородных тел. Как уже отмечалось во введении, его нельзя вывести теоретически из общих принципов термодинамики. Термодинамика заимствует уравнения состояния либо из опыта, либо из статистической физики, где они могут быть выведены теоретически.

2. Ввиду наличия уравнения состояния изменения величин P, V, T при термодинамическом равновесии не независимы, а связаны определенным соотношением. Если изменения состояния бесконечно малы, то это соотношение может быть установлено без знания конкретного вида функции $f(P, V, T)$. С этой целью разрешим уравнение (8.1) относительно одного из переменных, например V , т. е. представим объем V в виде функции остальных двух переменных P и T : $V = V(P, T)$. Если поддерживать температуру постоянной, а давление изменить на бесконечно малую величину dP , то объем V получит также бесконечно малое приращение, определяемое выражением

$$d_1 V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP.$$