

УДК. 536. 721

Ерошенко В.А., Евтушенко А.В.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

ПРОБЛЕМА КОРРЕКТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МЕХАНИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА ТЕПЛОТЫ

Пропонується класифікація методів визначення величини механічного еквіваленту теплоти (МЕТ) в залежності від природи робочих тіл та способу підведення до них механічної енергії. Викладаються можливі причини аномальної дисперсії теоретичних і експериментальних значень МЕТ (315...570 кГ·м/ккал), отриманих в ХІХ–ХХ столітті. Рекомендуються ревізувати прийняте значення 426,935 кГ·м/ккал (4,1868 Дж/кал).

Предлагается классификация методов определения величины механического эквивалента теплоты (МЭТ) в зависимости от природы рабочих тел и способа подвода к ним механической энергии. Излагаются возможные причины аномальной дисперсии теоретических и экспериментальных значений МЭТ (315...570 кГ·м/ккал), полученных в ХІХ–ХХ веках. Рекомендуется ревидовать принятое значение 426,935 кГ·м/ккал (4,1868 Дж/кал).

Classification of methods on determination of value of mechanical equivalent of heat is offered depending on the nature of working body and method of supply to them of mechanical energy. We present the possible causes of anomalous dispersion of the theoretical and experimental values of mechanical equivalent of heat (315...570 kg·m/ccal) obtained in ХІХ–ХХ centuries. It is recommended to inspect the accepted value 426,935 kg·m/ccal (4,1868 J/cal).

- c – удельная теплоёмкость;
- c_p – удельная теплоёмкость при постоянном давлении;
- c_V – удельная теплоёмкость при постоянном объёме;
- C_p – молярная теплоёмкость при постоянном давлении;
- C_V – молярная теплоёмкость при постоянном объёме;
- k – постоянная Больцмана;
- m – масса;
- N_A – число Авогадро;
- p – давление;
- Q – количество теплоты;
- δQ – элементарное количество теплоты;
- R – газовая постоянная;
- r – число степеней свободы вращательного движения;
- S – энтропия;
- s – число степеней колебательного движения;
- T – абсолютная температура;
- ΔT – прирост абсолютной температуры;
- U – внутренняя энергия;

- U_1 – кинетическая составляющая внутренней энергии;
- U_2 – потенциальная составляющая внутренней энергии;
- dU – приращение внутренней энергии;
- W – количество механической работы;
- δW – элементарное количество работы;
- γ – показатель адиабаты;
- $\bar{\epsilon}$ – средняя энергия молекулы;
- ρ – теплота испарения;
- ζ – удельный объём пара;
- σ – удельный объём жидкости.

Индексы верхние:

2 – квадрат.

Индексы нижние:

- 1 – первое слагаемое;
- 2 – второе слагаемое;
- P – давление;
- V – объём;
- A – Авогадро;
- МЭТ – механический эквивалент теплоты;
- ср – средняя величина.

Введение

Известно, что любую работу (механическую, электрическую и др.) в адиабатическом процессе можно полностью превратить в те-

пловую энергию. Вопросом эквивалентности работы и теплоты в ХІХ – ХХ веках занимались многие ученые, среди которых были и основоположники современной термодинамики: Карно, Майер, Джоуль, Гельмгольц, Том-

сон, Клаузиус и др. Тщательность исследований в этой области была связана с необходимостью заложить основы термодинамики и, в частности, с помощью точного определения механического эквивалента теплоты ($MЭТ = W/Q$, W – работа, Q – теплота) подтвердить справедливость закона сохранения энергии. Были выполнены многочисленные теоретические и экспериментальные работы по определению МЭТ. Диапазон полученных экспериментальных данных о МЭТ не может не удивлять современных исследователей: 315...570 кГ·м/ккал (3,089...5,590 Дж/ккал). Неслучайно современное значение МЭТ: $4,1868 \pm 0,00022$ Дж/ккал было рекомендовано лишь в 1956 г. в Лондоне на Всемирной конференции [1].

Авторы настоящего сообщения работали, в основном, с оригинальными публикациями тех далёких лет, знакомились и с подходом более поздних интерпретаторов опытов «отцов термодинамики», но не нашли убедительных научных работ, где был бы проведен систематический анализ состояния вопроса и было бы обращено внимание на целесообразность поиска причин большого разброса данных о МЭТ.

Целью нашей статьи является не оспаривание незыблемости закона сохранения энергии и не попытка найти просчёты в экспериментах исследователей, а показ и анализ сквозь «призму времени» причин поразительного разброса данных о МЭТ по результатам тщательно выполненных экспериментов за последние, примерно, 160 лет. А вдруг за этой аномальной дисперсией значений МЭТ скрывается различие не только методик и принятых допущений при проведении теоретических и физических экспериментов, но и разнообразие явлений и механизмов, задействованных в процессах преобразования работы в теплоту?

1. История определения МЭТ. Классификация методов

Для краткости остановимся на сущности только самых значительных, по нашему мнению, теоретических подходов и экспериментов по определению МЭТ.

1.1. Теоретические методы определения МЭТ

1) Метод Майера [2]. Теплоемкость c_p (ккал/моль·К) 1 моля идеального газа (легко определяется экспериментально) больше теплоемкости c_v (вычисляется по коэффициенту $\gamma = c_p/c_v$, определяемому по известному значению скорости звука в газе) на работу изобарического расширения газа R при нагреве его на 1 К (R – газовая постоянная в уравнении $pV = RT$ кДж/моль·К). Поэтому для 1 моля идеального газа получено соотношение «работа – теплота» в виде

$$MЭТ = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{R_\gamma}{c_p(\gamma - 1)}. \quad (1)$$

Выражая работу в кГ·м, а теплоту в ккал, в 1842 г. Майер нашёл величину МЭТ = 365 кГ·м/ккал, а в 1845 г. он же получил МЭТ = 367 кГ·м/ккал. Расчетные значения МЭТ при использовании разных газов за период 1842...1850 г. приведены в [3].

Йохман [4] вместо уравнения для идеальных газов применил уравнение состояния для реальных газов и, используя его в выражении (1), получил для воздуха МЭТ = 429,6 кГ·м/ккал а для углекислого газа МЭТ = 436,6 кГ·м/ккал.

2) Метод Перо с использованием насыщенных паров [5], где он предложил формулу:

$$MЭТ = \frac{T}{\rho} (\zeta - \sigma) \frac{dp}{dT} = \frac{R_\gamma}{c_p(\gamma - 1)}, \quad (2)$$

где c – теплота испарения жидкости (ккал/кг), T – абсолютная температура, при которой происходит испарение (К), ζ – удельный объём насыщенного пара (м³/кг), σ – удельный объём жидкости (м³/кг), p – упругость насыщенного пара (Па), как функция температуры T , dp/dT – производная этой функции (Па/К).

Для воды и водяных паров Перо получил МЭТ = 424,63 кГ·м/ккал.

1.2. Экспериментальные методы определения МЭТ

I. Вязкое трение

1) Продавливание воды через множество

вертикальных капиллярных трубок [6, 7], образующих поршень внутри цилиндрического водяного калориметра. Работа сил трения на границе «вода-стекло» преобразуется в теплоту. Джоуль [6] получил МЭТ = 422,452 кГ·м/ккал. Опыты Гирна [7] дали МЭТ = 432 кГ·м/ккал.

2) Продавливание воды через пористую керамическую пробку [8]. Начальная температура воды (3,55 °С) в среднем повышалась на 1,52 °С. Среднее значение серии экспериментов Роубака дало МЭТ = 429,284 кГ·м/ккал. Результаты опытов приведены в [8].

3) Установка Джоуля [6, 9, 10]. Две падающие гири вращали гребное колесо, помещённое в адиабатический сосуд с жидкостью. Перемешивали: воду, китовый жир, ртуть. Работа спуска гирь, рассчитывалась по изменению их потенциальной энергии, а теплота – по повышению температуры жидкости. Учитывались развиваемая грузом под конец падения кинетическая энергия, которая в момент удара переходит в теплоту, выделяющуюся вне калориметра, а также другие незначительные поправки [6]. Эксперименты с водой, китовым жиром и ртутью (1845...1847 г.г.), соответственно дали МЭТ: 428,8; 429,1 и 432,1 кГ·м/ккал. В 1850 г. серия опытов с использованием воды дала МЭТ = 423,929 кГ·м/ккал. В 2-х сериях опытов с ртутью получено МЭТ: 423,966 и 425,388 кГ·м/ккал.

4) Модернизированная установка Джоуля [6, 11]. Водяной калориметр, содержащий гребное колесо, был выполнен плавающим в воде и удерживаемым парой сил, действующих на внешнюю боковую поверхность. Во время перемешивания корпус калориметра поворачивался вдоль вертикальной оси на угол, характеризующий силы трения жидкости о стенки сосуда. В этом случае работа сил трения (и следовательно, выделяемая теплота) рассчитывалась как произведение момента пары сил на угол поворота. Проведено 5 серий экспериментов, результаты некоторых из них представлены на гистограмме (рис. 1, а).

5) Установка Роуленда [12] подобна вышеописанной установке Джоуля, но калориметр

висел на проволоке, а ось со сложную систему крыльев, входила в калориметр снизу и приводилась во вращение паровой машиной. Повышение температуры было в диапазоне 15...25 °С. Эксперименты с начальной температурой воды в пределах 0 °С ... 35 °С продолжались около 40 мин. Наблюдения Роуленда дали МЭТ = 426,30 кГ·м/ккал, приблизительно тем же способом Микулеску [13] для температур 10...13 °С получил МЭТ = 426,84 кГ·м/ккал.

II. Сухое трение

1) Колдинг [14] осуществил трение под действием различных давлений и скоростей перемещения для следующих пар: латунь – латунь, латунь – цинк, латунь – свинец, латунь – железо, латунь – дерево, латунь – шерстяная ткань. Среднее значение МЭТ = 350 кГ·м/ккал.

2) Колдинг [15] осуществил скольжение нагруженной пушечными ядрами тележки с полозьями по металлическим рельсам по наклонной плоскости. Теплота трения вызвала удлинение полозьев и рельс; учёт работы этого термического удлинения дал МЭТ = 372 кГ·м/ккал.

3) Взаимное трение металлов у Гирна [7, 16] дало величины МЭТ от 315 кГ·м/ккал (чугун – латунь [7]) до 371,6 кГ·м/ккал (природа этой трущейся пары не указана [16]).

4) Джоуль осуществлял трение чугуна об чугун [17] внутри водяного калориметра с падающими грузами и с возможностью изменять силу нормального давления в трущейся паре. Теплота в калориметре приравнивалась убыли потенциальной энергии гирь. Трение металлов привело к нагреву воды в одном опыте (с меньшим количеством воды) на величину 2,54 °С, в другом (с большим количеством воды) – на 0,8 °С, и соответственно, были получены значения МЭТ: 425,769 и 424,608 кГ·м/ккал.

III. Явные разрушения структуры твердого тела

Сверление [18, 4]. Румфорд [18], поместив сверло и ствол пушки в воду, нашёл, что 11,884 кг воды в течение 2,5 часов нагревались от 0 °С до 100 °С. При допущении, что мощность вращения сверла равнялась 75 кГ·м/ккал

[4], была получена величина МЭТ = 570,9 кГ·м/ккал. Гирн [7] в опытах со сверлением металла получил МЭТ = 425 кГ·м/ккал.

IV. Деформации твердого тела

1) Неупругий удар [3, 19]. Железный цилиндр и каменная глыба были подвешены на канатах и могли соприкоснуться своими торцами, между которыми помещали свинцовый цилиндр с углублением для воды. Измеряли температуру воды до и после удара, т.е. до и после сжатия куска свинца падающим цилиндром. Из опытов Гирн получил МЭТ = 425,2 кГ·м/ккал.

2) Растяжение проволок. Эдлунд [20, 4] с помощью рычага, подвешенного груза и системы противовеса растягивал различные проволоки. Температуру проволоки замерял термопарой. Проволоки из различного материала дали следующие значения МЭТ (кГ·м/ккал): 444 (серебро); 430 (медь); 428 (латунь). У Купффера [7] процессы «удлинение – сокращение» упругого твердого тела дали МЭТ = 404 кГ·м/ккал (материал не уточняется).

V. Сжатие и расширение газов

1) Сжатие воздуха [6, 21]. Джоуль сжимал до 22 атм воздух в резервуаре (последний вместе с насосом находились в водяном калориметре). Рост температуры калориметра в опытах с меньшим количеством воздуха был 0,191 °С, а с большим – 0,07 °С. Джоуль рассчитывал работу сжатия по уравнению Бойля – Мариотта (изотермическое сжатие газа). Эксперименты с неодинаковым количеством воздуха дали значения МЭТ: 451,53 и 436,168 кГ·м/ккал.

2) Расширение воздуха [6, 21]. Джоуль предварительно сжатый воздух (до 22 атм.) выпускал из резервуара в атмосферный воздух. При этом охлаждение температуры воды в калориметре было порядка 0,05 °С. Работу расширения газа, он вычислил как произведение объёма вытекшего воздуха на перепад давлений. Опыты при различных плотностях газа дали слабо коррелированные между собой значения МЭТ: 449,884; 446,592; и 416,966 кГ·м/ккал.

VI. Эксперименты с паровой машиной

Гирн [7, 4] измерял работу паровой маши-

ны при помощи прибора Уатта. Теплоту, затраченную на эту работу, он определил из теплового баланса машины: теплосодержание пара в котле минус теплота, переданная холодильнику, а также потеря на лучеиспускание и теплопроводность корпуса. Получено среднее значение МЭТ = 398 кГ·м/ккал хотя Клаузиус [4] по результатам тех же опытов рекомендовал значение МЭТ = 413 кГ·м/ккал.

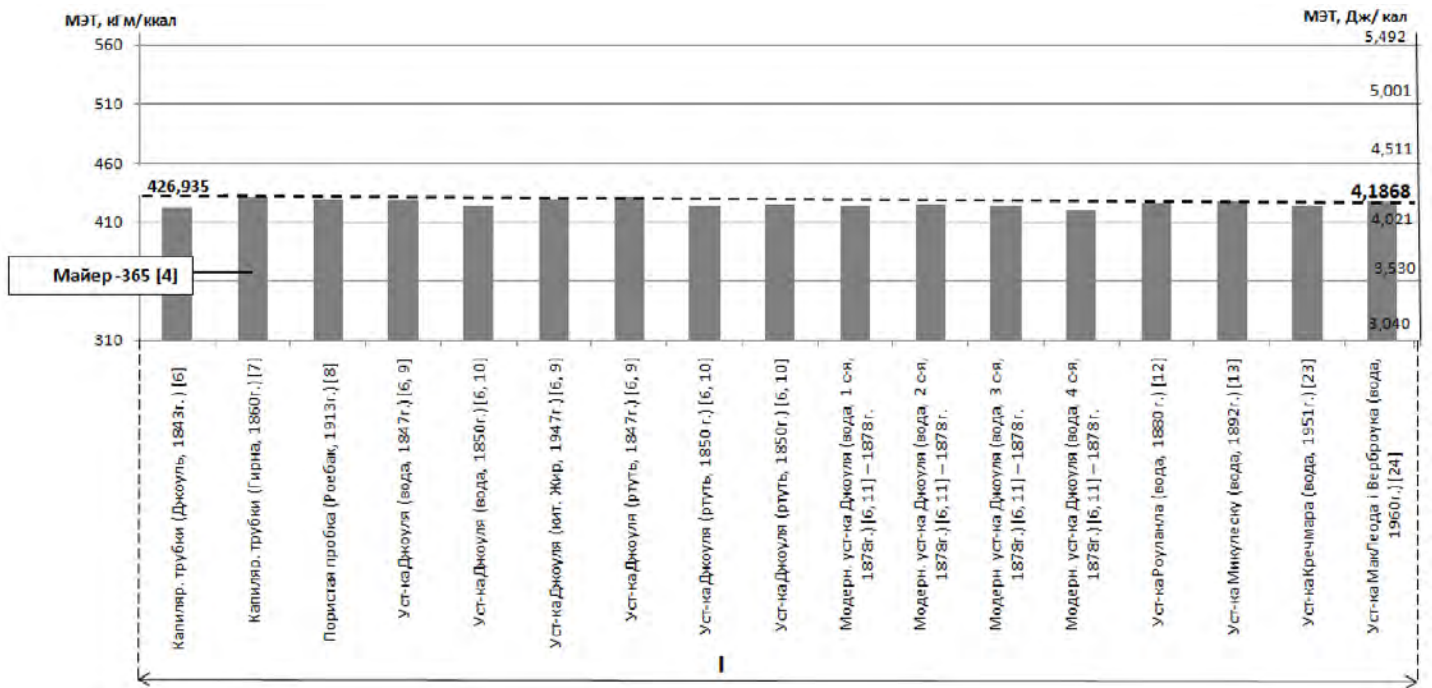
Обобщённый результат обзора выполненных работ по определению механических эквивалентов теплоты для разной природы рабочих тел и способов подвода механической работы представлен на рисунке 1, а и б.

2. Дискуссия

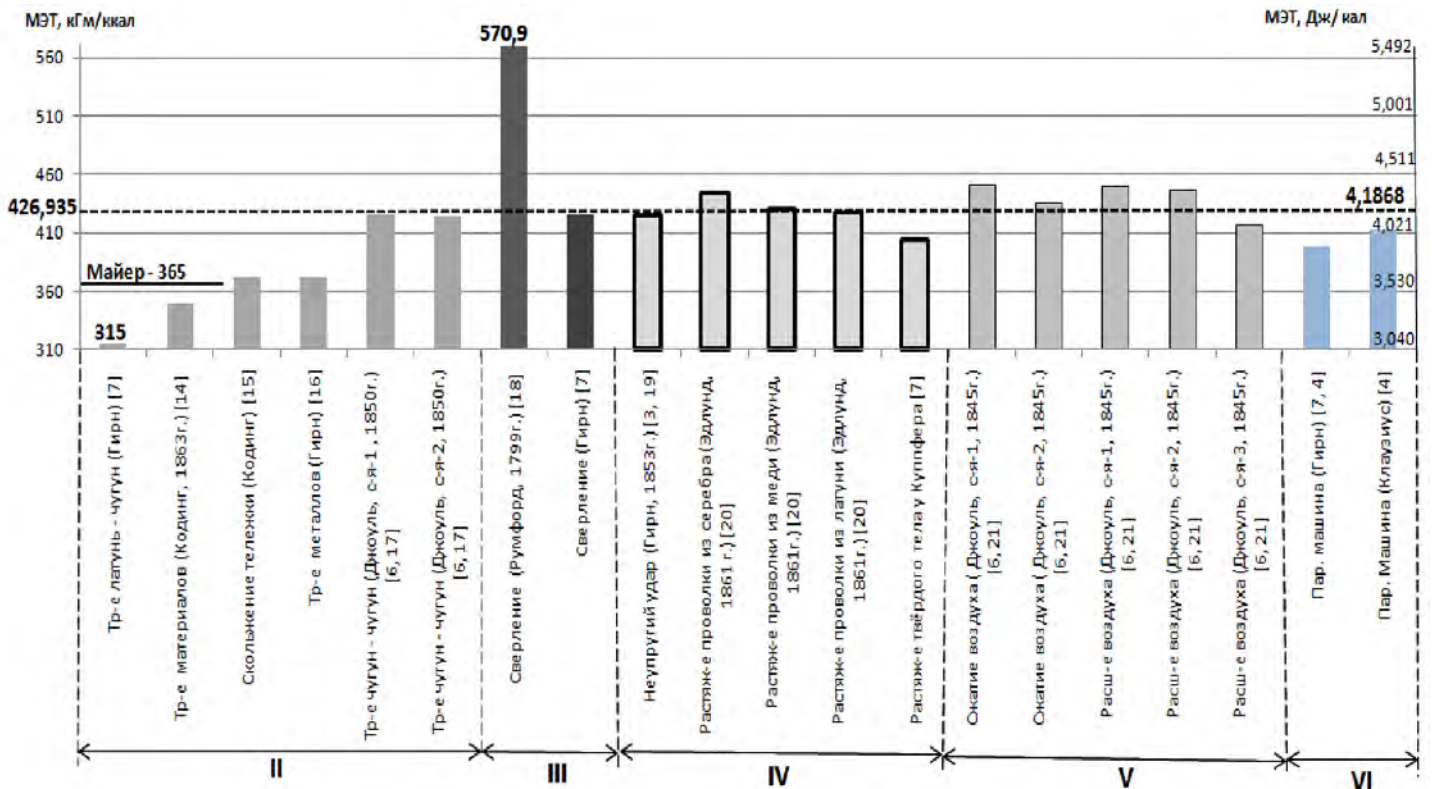
2.1. Труднообъяснимый разброс экспериментальных данных о МЭТ – возможная расплата за недостаточную изученность фундаментальных явлений

Как видно, наименьший разброс данных наблюдается в экспериментах Джоуля и его последователей (зона I, рис. 1, а). Не исключено, что наряду с экспериментами по электрическому нагреву воды [25, 26] эти результаты повлияли на выбор экспертами эталонного значения МЭТ = 426,935 кГ·м/ккал = 4,1868 Дж/ккал [1]. Хорошо коррелируют с этим значением величины МЭТ, полученные при использовании жидкостей (зона I, рис. 1, а), а также ряд результатов в экспериментах с сухим трением (зона II, рис. 1, б), с неупругим ударом (зона IV, рис. 1, б) и растяжением проволоки (зона IV, рис. 1, б). Наибольшие отклонения от эталонного значения МЭТ наблюдаются для экспериментов со сверлением металла (зона III, рис. 1, б) и для некоторых экспериментов с сухим трением (зона II, рис. 1, б). Несовпадение ряда экспериментальных данных с теоретически предсказываемыми для газов (метод Майера и др., зона V, рис. 1, б) можно объяснить неточными значениями теплоёмкостей газов в эпоху Майера. Привлекает внимание регулярное превышение экспериментальных значений МЭТ для газов над значениями МЭТ для жидкостей (ср. зоны V и I, рис. 1).

Отсутствие единого взгляда на природу су-



а)



б)

Рис. 1. Гистограмма значений МЭТ для различных экспериментов: I – вязкое трение; II – сухое трение; III – разрушение структуры твердого тела; IV – деформация твердого тела; V – сжатие и расширение газов; VI – эксперименты с паровой машиной.

хого трения [27], не позволяет нам считать универсальным понятие «сухое трение». Действительно, если взаимодействие пары твёрдых тел происходит без существенного разрушения их трущихся поверхностей из-за соизмеримости величины их микрошероховатостей с дальнедействием атомарных (молекулярных) сил, то следовало бы характеризовать его как «сухое скольжение». Если в процессе трения между твердыми телами происходит макро-разрушение структуры преимущественно того материала, который обладает меньшей механической прочностью (с появлением заметной дисперсной фазы: пыль, стружка), то такой вид взаимодействия скорее можно было бы назвать «сверлением – разрушительным трением». В процессе «сверления» (как например, в [28]), подведенная энергия затрачивается, в основном, на разрыв сплошной кристаллической структуры твёрдого материала с образованием крупной дисперсной фазы с малой удельной поверхностью раздела «твёрдое тело – газ». Существует понятие «теплота образования поверхности» [29], величина последней пропорциональна удельной межфазной поверхности. По этой причине неравенство тепловых эффектов для разной природы сухого трения при подводе одного и того же количества механической энергии к трущимся телам представляется нам логичным (ср. зоны II и III на рис. 1, б). Это подтверждается и прямым экспериментом [28]: на единицу подведенной механической энергии затупленные свёрла, в силу образования микродисперсной фазы с большой межфазной поверхностью «твёрдое тело – газ», порождают больше тепла, чем хорошо заточенные. Низкое значение МЭТ (315 кГ·м/ккал) в эксперименте [16] (зона II, рис. 1, б), можно объяснить тем, что взаимодействие пары «чугун – латунь» скорее похоже на скольжение из-за свойств латуни образовывать в точках контакта с износостойким материалом поверхности скольжения. Это означает также, что для выделения одного и того же количества тепла в процессе трения требуется подвод меньшего количества механической работы

при трении нивелирных поверхностей, чем при сверлении [18].

В условиях, когда связь тепловых единиц с механическими в термодинамике определяется всего двумя физическими константами (МЭТ – связь джоуля с калорией и постоянная Больцмана k – связь джоуля с градусом), трудно рассчитывать на универсальный подход к определению сущности понятия «эквивалентность работы и теплоты» при анализе сложных термомеханических явлений в разных физических средах: твёрдое тело – жидкость – газ.

Экспериментальное определение МЭТ требует всецелого превращения подведенной механической работы W в тепловую энергию Q . Из I-го начала термодинамики следует, что полностью превратить работу W в теплоту Q можно в двух термодинамических процессах (не считая круговой процесс – цикл).

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (3)$$

где dU – приращение внутренней энергии системы в результате совершения над ней работы δW и подвода к ней теплоты δQ ;

Рассмотрим отдельно эти две возможности.

1. Адиабатический процесс (энтропия $S = \text{const} \rightarrow \delta Q = TdS = 0$). Поэтому из (3) следует $\delta W = dU = C_V dT$ (T – температура системы, C_V – теплоёмкость системы при $V = \text{const}$). В этом случае dU характеризует количество теплоты, которое экспериментаторы того «далёкого времени» называли «теплосодержанием». Современная терминология предпочитает понятие «энтальпия» вместо «теплосодержания», хотя греческое “enthalpos” в сущности означает «to put heat into» – «поместить тепло внутрь» [30], что хорошо объясняет родственность обсуждаемых понятий и их применение в инженерной практике. Родственность понятий «теплосодержание» и «энтальпия» следует из выражения $dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP$ [30]. Учитывая, что эксперименты [3–19] по определению МЭТ проводились при $P = \text{const}$, справедливым становится соотношение $dH = \delta Q$, т.е. энтальпия – это количество тепла, подведенное к системе в изобарическом

процессе. Разная терминология не искажает корректность обсуждения проблемы МЭТ. Родственность $dH = dQ$ в процессах « $P = \text{const}$, $V = \text{const}$ » также позволяет корректно вычислять МЭТ.

2. Изотермический процесс ($T = \text{const} \rightarrow dU = C_V dT = 0$). В этом случае из (3) следует $\delta Q = \delta W$.

Итак, экспериментаторы для расчёта МЭТ измеряли механическую работу W и теплоту $Q = mc\Delta T$. Как правило, известными величинами в эксперименте являются mc ; о величине Q судят по измеренному значению ΔT (при этом предполагается, что удельная теплоёмкость c в эксперименте остаётся неизменной). На практике мультипликативная составляющая $c\Delta T$ может усложнить расчёт Q в силу возможной, но неучтённой экспериментаторами, связи между удельной теплоёмкостью c и изменением температуры ΔT . Более того, физики – теоретики при изучении различных физических сред не могут дать точный ответ на вопрос, каким образом подведенная энергия W влияет в отдельности на каждый из сомножителей мультипликативной составляющей cT в выражении для теплоты Q ?

2.2. Проявление свойств газов и газовых смесей в экспериментах по определению МЭТ

Как известно, теплоёмкость $C = mc$ зависит не только от подведенного тепла Q , но и от работы W , совершённой газом (от характера термодинамического процесса). Поэтому используют понятия «молярная теплоёмкость при постоянном объёме C_V » и «молярная теплоёмкость при постоянном давлении C_P » и связь между ними: $C_P = C_V + R$.

Внутренняя энергия 1 моля идеального газа вычисляется по формуле

$$U = \bar{\varepsilon} N_A = (3 + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} k T N_A = (3 + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} RT, \quad (4)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – средняя энергия молекулы; 3 – число степеней свободы поступательного движения свободной молекулы; r и s – числа степеней свободы вращательного и колебательного движений; $kT/2$ – энергия, приходящаяся на одну степень

свободы молекулы; k – постоянная Больцмана; N_A – число Авогадро.

В экспериментах « $V = \text{const}$ » используется выражение $\Delta U = C_V \Delta T$. Величина C_V хорошо согласуется с экспериментальными данными для одноатомных газов ($r = 0$ и $s = 0 \rightarrow \bar{\varepsilon} = 3kT/2$), но не вполне подходит для двухатомных газов ($r = 2 \rightarrow \bar{\varepsilon} = 5kT/2$) и трёхатомных газов ($r = 3 \rightarrow \bar{\varepsilon} = 3kT/2$), молекулы которых кроме поступательного имеют вращательное движение, а при высоких температурах ещё и колебательную степень свободы. Очевидно, что увеличение числа степеней свободы молекул увеличивает их суммарную кинетическую энергию теплового движения и, следовательно, удельную теплоёмкость газа c , а вместе с этим и «теплосодержание» газа Q . При определении МЭТ с использованием газов подведенная в адиабатическом процессе механическая энергия W преобразуется в теплоту $Q = mc\Delta T$. При этом главная роль в количественном представлении сомножителя $c\Delta T$ принадлежит удельной теплоёмкости « c » в силу того, что молекулы газа почти полностью реализуют потенциальную возможность увеличивать их кинетическую энергию практически беспрепятственного хаотического теплового движения благодаря большому числу их степеней свободы и большой удалённости каждой молекулы от своих соседей (на расстоянии 15...20 калибров). Ниже будет показано, что ни жидкости, ни твёрдые тела, стеснённые близким окружением соседних молекул, такой возможностью не обладают.

2.3. Проявление свойств твёрдых тел в экспериментах по определению МЭТ

Совершенно другая связь между кинетической энергией молекул и молярной теплоёмкостью существует у твёрдых тел и жидкостей. Для них $C = C_P = C_V$ из-за ничтожно малой работы сжатия – расширения. Каждый атом в кристаллической решётке имеет только 3 степени свободы колебаний, причём каждой степени свободы соответствует энергия kT [28, 31, 32]. Для них, как и для газов, принимают равномерным распределение энергии по степеням свободы. Поэтому для 1 моля твёр-

дого вещества средняя кинетическая энергия $U = 3kTN_A = 3RT$, а молярная теплоёмкость $C = 3R = 25,12$ Дж/моль·К [28, 31, 32]. Отсюда следует, что при практически неизменной теплоёмкости $C = C_p = C_v$ основная роль в определении «теплосодержания» твердых тел принадлежит температуре T , которая определяет амплитуду колебаний атомов и молекул в узлах кристаллической решётки [29].

Сопоставление различных возможностей накапливать кинетическую энергию для газов (п. 2.2) и твёрдых тел показывает, что большой разброс экспериментальных значений МЭТ (рис. 1, б) может быть связан с разной природой применяемых рабочих тел.

2.4. Проявление свойств жидкостей в экспериментах по определению МЭТ

У жидкостей вместо кристаллической решётки существуют так называемые «мерцающие структуры» [33, 34], объясняющие практическую несжимаемость жидкостей (межмолекулярное расстояние в жидкостях несколько больше размера их молекул, в то время как в твёрдых телах оно соизмеримо с диаметром их атомов и молекул или чуть меньше). В отличие от твёрдых тел, где атомы как бы «привязаны» к узлам кристаллической решётки, атомы и молекулы в жидкостях могут время от времени скачком менять свое положение относительно соседей под действием тепловых флуктуаций, обеспечивая тем не менее динамическое равновесие и условную устойчивость «мерцающих структур». По указанной причине у атомов и молекул жидкости существует больше степеней свободы, чем у твёрдых тел, что объясняет их большую суммарную кинетическую энергию и, следовательно, большую теплоёмкость. Хотя в твёрдых телах обеспечивается дальний порядок, а в жидкостях таковой является условным, практически одинаковое межмолекулярное расстояние между атомами и молекулами для твёрдых тел и жидкостей объясняет тот факт, что теплота перехода «твёрдое тело-жидкость» является малой величиной по сравнению с теплотой испарения жидкости.

Учитывая то, что внутренняя энергия U

абсолютно всех веществ в общем случае определяется суммой двух слагаемых U_1 и U_2 (U_1 – кинетическая энергия поступательного и вращательного, а также энергия колебательного движения частиц; U_2 – потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий, которая для идеального газа равна нулю, в силу отсутствия межмолекулярных сил). А поскольку U_2 зависит от расстояния между молекулами и определяет объём системы, то деформационные эффекты, возникающие в веществах (см. зоны II – V, рис. 1, б) под действием подведенной механической работы W , могут оказывать существенное влияние на «потенциальную» составляющую внутренней энергии U_2 и соответственно на теплоемкость $C_v = (\partial U / \partial T)_v$ и на температуру вещества T . Например, для неполярных жидкостей полная потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия U_2 хорошо выражается потенциалом Леннарда – Джонса [32]. Таким образом, подведенная к жидкости механическая энергия W в большей степени влияет на величину теплоёмкости $C = C_p = C_v$, чем это происходит при деформации твёрдых тел, и на изменение количества тепла $Q = C\Delta T$ (о величине которого в экспериментах по-прежнему судят по изменению лишь температуры ΔT). По этой причине соотношение «подведенная работа – измеренная в опыте теплота» для жидкостей и твёрдых тел может быть разным.

2.5. Специфические свойства воды и неоднозначность механического эквивалента теплоты

Полезным представляется краткое напоминание о структуре воды. Два атома водорода химически соединены с атомом кислорода образуя между собой угол $104...109^\circ$. Атом кислорода характеризуется отрицательным зарядом, а атомы водорода – положительным зарядом. Между положительным зарядом каждого водородного «полюса» рассматриваемой молекулы воды и отрицательным зарядом кислородного «полюса» соседней молекулы существует водородная связь, величина которой лишь на порядок (в 15...20 раз) уступает силам хими-

ческой связи «водород – кислород» в молекуле воды. Молекулы воды имеют 5...6 степеней свободы [33, 34], поэтому у воды самая большая теплоёмкость среди известных веществ. Наличие водородных связей обуславливает высокое значение теплоты парообразования (энергия разрыва водородной связи 0,26...0,50 эВ). К тому же, по сравнению с другими жидкостями у молекулы воды большое координационное число (число связей с соседями может быть от 8 до 12 в зависимости от пространственного их расположения и удалённости от рассматриваемой молекулы). Благодаря водородным связям под действием внешних факторов (например, центробежных сил) в воде могут образовываться вначале кластеры («рой» молекул), а затем ассоциаты – тетрамеры $4\text{H}_2\text{O}$ – компактные тетраэдры [35], которые, в свою очередь, могут образовывать клатраты воды. Происходит своего рода «полимеризация» воды; при этом, естественно, ограничивается степень свободы молекул и отдельных кластеров, и связанная с этим их кинетическая энергия: в результате снижается теплоёмкость воды. Указанные кластеры и клатраты могут существовать от десятков минут до нескольких часов [35] после снятия внешнего возмущения (требуется длительное время для возвращения воды в равновесное состояние, к своей стандартной теплоёмкости). Рассмотренное явление может усложнять термодинамический и энергетический анализы процессов и устройств с потоками воды. Достаточно указать, что приписываемая вихревым теплогенераторам способность производить тепла больше, чем затраченная на перемешивание воды механическая работа: $Q > W$ [36], может быть объяснена фактическим снижением удельной теплоёмкости воды в реакторе из-за образования под действием центробежных сил кластеров и клатратов с усечённой степенью свободы и, соответственно, с меньшими значениями кинетической энергии молекул воды. Из выражения для теплоты $Q = mc\Delta T$, используемого при анализе работы вихревых теплогенераторов, следует, что обнаруженное увеличение ΔT могло быть ском-

пенсировано «незамеченным» уменьшением c (никакого нарушения I начала термодинамики...). Кстати, лопастное колесо в установке Джоуля и в подобных установках других исследователей тоже могло породить вихревые явления и привести к указанному выше механизму снижения теплоёмкости воды по сравнению с её стандартным значением 1 кал/г·град. Если указанное явление снижение теплоёмкости имело место в экспериментах Джоуля, то из-за меньшей величины теплоёмкости в его экспериментах реальная величина Q могла быть меньшей, и поэтому отношение W/Q , полученное им без учёта этого фактора могло быть заниженным из-за завышения им расчётной величины Q . Ведь эксперименты Джоуля длились 30...45 мин. [6], поэтому прирост температуры ΔT после опытов необходимо было относить к воде с пониженной теплоёмкостью.

А теперь укажем, почему столь пристальное внимание было уделено воде. Принятое значение $M\dot{E}T = 426,935 \text{ кГ}\cdot\text{м/ккал} = 4,1868 \text{ Дж/кал}$ можно выразить и через тепловой эквивалент работы: 0,243 кал/Дж. Последнюю величину следует понимать так: 0,243 кал – это «тепловой» отклик (выражен через кинетическую и потенциальную энергию молекул воды) на 1 Дж механической энергии, подведенной к воде в адиабатических условиях. А где уверенность в том, что у сопоставляемых с водой твёрдых тел, других жидкостей и газов кинетический сценарий с их собственным пространственным расположением атомов и молекул и присутствием им степенями свободы должен быть точно таким, как у воды? По мнению Анри Пуанкаре [37]: «...наблюдаемые в природе закономерности зависят от двух факторов: молекулярных законов и пространственного взаиморасположения молекул. Но ведь взаиморасположение молекул может меняться, а значит вместе с ним могут меняться и наблюдаемые закономерности». В свете процитированного можно допустить, что подвод 1 Дж механической энергии не к воде, а к другому веществу может вызвать другой «тепловой» отклик (другой расклад кинетических энергий молекул), отличный от

значения 0,243 кал. Означает ли это нарушение I начала термодинамики – принципа эквивалентности? Ни в коем случае. Скорее всего, это будет означать, что в пространственно-силовом поле межатомарных (межмолекулярных) взаимодействий исследуемое вещество ведёт себя иначе, чем вода (ведь вода – это «мать» калории, с которой сравнивают джоуль). У другого вещества нагрев 1 грамма на 1 градус (это будет уже не калория) может вызвать другое тепловое движение атомов и молекул, т.е. другой кинетический сценарий: этот нагрев будет соответствовать уже другой сумме присущих им кинетических энергий атомов и молекул в зависимости от их амплитуд и степеней свободы перемещений (колебаний). В свете вышеизложенного не случайным является регулярность полученных значений МЭТ (их малый разброс) в экспериментах Джоуля и его последователей, применявших в качестве рабочего тела одну и ту же жидкость – воду: работа с одним веществом порождает одинаковый «тепловой отклик» (см. зона I, рис. 1, а). Не исключено, что существующий в настоящее время МЭТ – это физическая константа, достоверная для ряда определённых веществ, но при этом она не является универсальной. В зависимости от физической природы исследуемого вещества (морфология и топология атомных и молекулярных структур) и от природы внешнего механического воздействия могут существовать разные, но адекватные значения МЭТ, не нарушающие I начало термодинамики. Более того, по-философски обобщённым становится известный в термодинамике «принцип эквивалентности»: суммарная кинетическая энергия атомов и молекул любого вещества продолжает быть пропорциональной конкретно подведённой механической работе, но эту тепловую энергию не нужно отождествлять с той, которая присуща структуре и свойствам только воды, давшей жизнь понятию «калория». В этом случае отклонение какого-либо определённого МЭТ от сравниваемого (для другого вещества) или от принятого значения 426,935 кГ·м/ккал можно рассматри-

вать как степень непохожести «молекулярно-кинетического сценария», присущего рассматриваемому веществу, от аналогичного сценария, свойственного воде. Чтобы подчеркнуть степень незавершённости в настоящее время исследований в области определения МЭТ и целесообразности их продолжения, можно указать в качестве примера, что механическое сжатие квазиконденсированных гетерогенных лиофобных систем в адиабатическом процессе может вызвать генерацию холода, а не тепла [38–41]. Как соотносить это явление с традиционным представлением о МЭТ = 426,935 кГ·м/ккал, если вместо ожидаемого нагрева системы происходит её охлаждение [38–41]?

В связи с вышеизложенным в планы дальнейших исследований входит расширение физических сред, в отношении которых следовало бы определить МЭТ. Это относится в первую очередь к гетерогенным лиофобным системам [38–41], где в качестве рабочего тела выступают различные межфазные поверхности, а также к процессам термической эмиссии электронов, где подведённая теплота расходуется на работу отрыва электрона и на придание ему конечной скорости после отрыва. Глобальное рассмотрение всего многообразия термомеханических явлений с оценкой эквивалентности механической и тепловой энергии может дать ответ, насколько обоснованно следует рассматривать в настоящее время величину МЭТ = 426,935 кГ·м/ккал (4,1868 Дж/кал) как универсальную физическую константу?

Выводы

После всестороннего изучения экспериментального и теоретического материала по определению механического эквивалента теплоты (МЭТ), в том числе экспериментальных работ Джоуля, авторы пришли к выводу, что причина большого разброса значений МЭТ может таиться не в различной точности измерительной техники при проведении экспериментов (например, температуру сред измеряли с точностью до 0,005 градуса) и не в отсутствии точных знаний в те времена о физических

характеристиках используемых веществ. Скорее всего это связано с пробелами в методологии решения проблемы.

За необъяснимой до сих пор причиной большого разброса экспериментальных и теоретических данных о МЭТ может стоять разнобразие сущности превращения механической энергии в тепловую, влияние на эту сущность пространственного расположения атомов и молекул веществ, их степеней свободы, а также кинетических и стерических ограничений, связанных с особенностями строения каждого конкретного вещества.

Авторами в дальнейшем будет расширен класс термодинамических систем, подлежащих теоретическому и экспериментальному изучению с целью определения МЭТ и ответа на вопрос: является ли однозначным понятие МЭТ и его универсальность? В любом случае принятая в настоящее время величина $M\dot{E}T = 426,935 \text{ кГ} \cdot \text{м/ккал}$ ($4,1868 \text{ Дж/кал}$) должна быть подвергнута тщательной проверке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллин В.А. О международном сотрудничестве в области исследований термодинамических свойств водяного пара // Теплоэнергетика. – 1958. – № 7. – С. 3-6.
2. R. Mayer. Bemerkungen uber die Krafte der unbelebten Natur. Lieb // Ann. – 1842. – № 1. – 42 p.
3. G.A. Hirn. Théorie Mécanique de la Chaleur, première partie: Exposition Analytique et Experimental, 2nd ed. – Paris: Gauthier-Villars, 1865. – 300 p.
4. Хвольсон О.Д. Курс физики, изд. 5, том III. – РСФСР: Госуд. изд., 1923. – 834 с.
5. Perot. C.R. – 1886. – № 1369. – 102 p.; Journ. de phys. – 1888. – 129 (2). – 7 p.; Ann. chim. et hys. (6) 13 p. 145, 1888.
6. J.P. Joule. The Scientific papers, vol. I. – London, 1884. – 322 p. (5 статей с 1843 по 1879 г.)
7. G.A. Hirn. Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur, t. 1. – Paris, 1875. – 106 p.
8. J.R. Roebuck. A Porous Plug Method for the Mechanical Equivalent of Heat // Phys. Rev. – 1913. — vol. 2, No. 2. – P. 79-94.
9. J.P. Joule. On the Mechanical Equivalent of Heat, as determined from the Heat evolved by the Agitation of Liquids // Rep. Brit. Assoc. – 1847. – p. 173.
10. J.P. Joule. Expériences sur l'Identité entre le Calorique et la Force mecanique. Détermination de l'équivalent par la Chaleur dégagée pendant la friction du Mercure // Comptes Rendus. – August 23, 1847. – p. 148.
11. J.P. Joule. New Determination of the Mechanical Equivalent of Heat; Part II // Philosophical Transactions. – 1878. – p. 256.
12. Rowland. On the mechanical equivalent of heat with subsidiary researches on the variation of the mercurial from the air thermometer and on the variation of the specific heat of water // Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences. – 1880. – Vol. 24. – P. 441-445.
13. Miculescu. Journ. de phys. – 1892. – Vol. 3. – p. 104-108.
14. A. Colding. On the History of the Principle of the Conservation of Energy // Philosophical Magazine and Journal. – 1863. – Vol. 27. – P. 56-64.
15. Лакур П., Анпель Я. Историческая физика. – Одесса: Mathesis, 1908. – 458 с.
16. G.A. Hirn. Bulletin de la Societé industrielle de Mulhouse, tome XXVI. – Mulhouse, 1854, – 300 p.
17. J.P. Joule. On the Mechanical Equivalent of Heat; Part I // Philosophical Transactions. – 1850. – p. 150.
18. Rumford. An inquiry concerning the source of heat which is excited by friction // Phil. Trans. – 1789. – № 88. – P. 80-102.
19. Котурницкий Ж.П. Ф.-Х. О. 37, 1905.
20. Edlund. Pogg. Ann. 114 p. 13, 1861; 126 p. 539, 572, 1865; Ann. chim. et phys. (4) 8 p. 257, 1866.
21. J.P. Joule. On the Changes of Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air // Philosophical Magazine – May 1845. – ser. 3. – p. 44.
22. Favre. C.R. 46 p. 337, 1858.

23. *George G. Kretschmar*. An Improved Mechanical Equivalent of Heat Experimental // *American Journal of Physics*. – 1951. – Volume 19, Issue 9. – P. 509-511.
24. *J. McLeod, A.E. Werbrouck*. Mechanical Equivalent of heat apparatus // *Am. J. Phys.* – 1960. – № 28. – P. 793-800.
25. *Callender and Barnes*. *Phil. Trans. A*, 1899.
26. *Jaeger U., Steinwehr*. *Ann. Phys.* 64, 305, 1921.
27. *Фролов К.В.* Современная трибология: Итоги и перспективы. – М.: URSS, 2008. – 480с.
28. *Сморodinский Я.А.* Температура. – М.: Наука, 1981. – 160 с.
29. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
30. *G.J. Van Wylen and R.E. Sonntag* (1985), *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, Section 5.5 (3rd edition). *John Wiley and Sons Inc.* New York, NY.
31. *Телеснин Р.В.* Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1973. – 360 с.
32. *Радченко И.В.* Молекулярная физика. – М.: Наука, 1965. – 480 с.
33. *A. Gerschel*. *Liaisons intermoléculaires. Les forces en jeu dans la matière condensée*. – Paris: Inter Editions, 1995. – p. 274.
34. *J. – L. Rival*. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. – Paris: InterEditions/CNRS Editions, II édition, 1994. – p. 435.
35. *Колясников Ю.А.* Политетрамерная модель структуры жидкой воды // Доклады АН СССР. – 1990, Т. 315. – С. 652-656.
36. *Потапов Ю.С.* Новые источники энергии на основе вихревых теплогенераторов // Энергетика и промышленность России. – 2004. – № 7 (47). – С. 44-56.
37. *H. Poincaré*. *Dernières Pensées; Partie VII, Chapitre 1: L'évolution des lois*. – Paris: Flammarion, 1917. – P. 24-59.
38. *Ерошенко В.А.* Необычные свойства одной сложной термодинамической системы // Доклады Академии наук Украинской ССР, серия А: Физико-математические и технические науки. – 1990. – № 10, — С. 79–82.
39. *Eroshenko V.A.* Dimensionnalité de l'espace comme potential thermodynamique d'un système (version élargie) // *Entropie*. – 1997. – № 202/203. – P. 110-114.
40. *Eroshenko V.A.* Effect of heat exchange on filling of lyophobic pores and capillaries with liquid. // *Colloid. J.* – 1987. – № 49(5). – С. 875-880.
41. *Coiffard L, Eroshenko V.A., Grolier J.-P.* Thermomechanics of the Movement of Interface in Heterogeneous Lyophobic Systems // *AIChE Journal*. – April 2005. – Vol. 51, №4. – С. 1246-1257.

Получено 15.09.2009 г.