

F

17291

А. К. Явас-Заде

ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТЫ  
ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

Баку-1940

А.К. АВАС-ЗАДЕ

0124

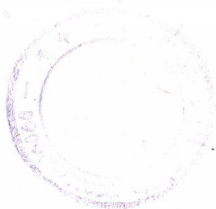
Зак 47

И С С Л Е Д О В А Н И Е

ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ НАСЛИЙСКОГО  
М О Р Я

/Д и с с е р т а ц и я /

F-17291



8/24/5

октябрь 1940 года  
гор. В а к у



## О Г Л А В Л Е Н И Е:

В в е д е н и е.

### I-я ч а с т ь.

И С С Л Е Д О В А Н И Е Т Е П Л О Е М К О С Т И В О Д Ы К А С П И Й С К О Г О М О Р Я.

- § 1. Краткий обзор методики измерений теплоемкости твердых и жидких тел.
- § 2. Методика измерений теплоемкости воды Каспийского моря.
- § 3. Погрешность измерений.
- § 4. Поправка на радиацию и протокол измерения теплоемкости 10% раствора *NaCl*.
- § 5. Результаты исследования.
- § 6. В ы в о д ы.

### II-я ч а с т ь.

И С С Л Е Д О В А Н И Е Т Е П Л О Т Ы И С П А Р Е Н И Я В О Д Ы К А С П И Й С К О Г О М О Р Я.

- § 1. О значении исследования теплоты испарения воды Каспийского моря.
- § 2. Краткий обзор методики измерений теплоты испарения жидкостей.
- § 3. Методика измерений теплоты испарения воды Каспийского моря.
- § 4. Протокол измерения.
- § 5. Результаты исследования.
- § 6. В ы в о д ы.
- § 7. Связь между теплотой испарения и теплоемкостью воды Каспийского моря.

И С С Л Е Д О В А Н И Е  
ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТЫ ВОДЫ КАСПИЙСКОГО  
М О Р Я.

В В Е Д Е Н И Е.

В океанографии принято считать везде в мировом океане /вдали от берегов/ состав воды одинаковым, поэтому в океанографических таблицах характеристика физических свойств морской воды всегда дается из расчета на нормальный, для океанской воды, солевой состав. Между тем, такое море-озеро, как Каспийское, по своему солевому составу несколько отличается от океанических вод как в отношении количества содержащихся солей, так и по составу их /см. таб. 2 и 3/. Поэтому воды Каспия представляют известный интерес как с геологической, так и с физико-химической точки зрения, благодаря особенности расположения этого моря по сравнению с океаническими морями.

Каспий является глубоководным бассейном, служащим естественным испарителем вод, втекающих в него рек. Вследствие отсутствия соединения его с океаническими морями он сохраняет свой низкий уровень, достигающий 25,47 метров ниже уровня Черного моря. Такая геологическая особенность Каспия порождает изменение физико-химических свойств его вод по сравнению с водой океана.

Для выяснения этого обстоятельства Комиссия Академии Наук по комплексному изучению Каспийского моря

поставила своей задачей произвести самостоятельное определение основных физических свойств каспийской воды и составить для них специальные таблицы, аналогичные океанографическим таблицам.

Настоящая работа ставит своей задачей исследование некоторых калориметрических величин воды Каспийского моря.

Как известно, величины, входящие в калориметрическое измерение суть теплоемкость, скрытая теплота плавления, скрытая теплота испарения, скрытая теплота полиморфного изменения твердых тел, теплота растворения и разбавления растворов и т.д. При чем, в калориметре можно измерять лишь изменение тепловой энергии, но отнюдь не ее абсолютное значение.

В настоящей работе исследовано только два из вышеуказанных калориметрических величин, а именно: а/ теплоемкость и б/ скрытая теплота испарения для воды Каспийского моря в зависимости от ее солёности.

Химический состав морских вод представляет водный раствор различных солей. Число химических элементов, встречающихся в морских водах, достигает до 32 /1/ и большинство из них содержится в совершенно ничтожных количествах. Средний элементарный состав морской воды по данным Гольдшмидта<sup>2/</sup>/1933 г./ представлен в нижеследующей таблице № I /в процентах по весу/.

Т а б л и ц а № 1

Название элементов	Количество в %	Название элементов	Количество в %
O	85,9	Se	0,001
H	10,8	B	0,001
Cl	1,39	Si	0,0001
Na	1,07	F	0,0001
Mg	0,130	Fe	0,00003
S	0,088	Rb	0,00002
Ca	0,042	Li	0,000007
K	0,037	Zn	0,000007
Br	0,007	P	0,000006
C	0,002	J	0,000005

Помимо вышеперечисленных, океанические воды содержат почти все остальные химические элементы, но в еще меньших количествах. Например, в одной тонне морской воды имеется в среднем 0,0003 грамма серебра и 0,00001 гр. золота.

Солевой состав каспийской воды /средний из 5 анализов/ по сравнению с океанской /по Дитмару/ представлен в следующей таблице.

Т а б л и ц а № 2

Наименование солей	океанские моря	Каспийское море
NaCl	77,76% <sup>1/</sup>	62,15% <sup>3/</sup>
MgSO <sub>4</sub>	4,74"	23,58"
CaSO <sub>4</sub>	3,60"	6,92"
MgCl <sub>2</sub>	10,88"	4,47"



$K_2SO_4$	2,46%	-
KCl.	-	1,21%
$CaCO_3$	0,34"	1,24"
$MgBr_2$	0,22"	0,07"

Из сопоставления этих данных видно, что вода Каспийского моря по количеству всех солей значительно отличается от океанов, особенно выделяется разница  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$  и  $CaCO_3$ , а также отсутствием  $K_2SO_4$  в водах Каспия.

В нижеследующей таблице № 3 приведено процентное содержание ионов в воде Каспийского моря /по А.Лебедеңцеву/ и мирового океана по анализу 1910г.

Т а б л и ц а № 3

Наименование ионов	о к е а н	Каспийское море
Cl	55,25%	40,86%
Na	30,76%	25,32%
Mg	3,70	5,53
Ca	1,22	2,65
K	1,14	0,72
$SO_4$	7,56	19,72
$CO_2$	0,37	0,66
остальн. ионы	- -	4,51

Из сопоставления данных таблицы № 3 видно, что вода Каспийского моря по количеству всех ионов, в особенности ионов Cl, Na,  $SO_4$  и Mg значительно отличается от океанической. Поэтому нормаль-

ная соленость океана приблизительно в три раза больше, чем средняя соленость воды Каспийского моря. Действительно, нормальная соленость океана определена в 35‰, т.е. 35 грамм на 1000 гр. воды, а средняя соленость Каспийского моря принята от 12‰ до 13‰<sup>1/4</sup>/точнее 12,85‰ /. Следует указать, что в различных участках Каспийского моря соленость меняется в значительных пределах, в зависимости от интенсивности испарения, а также от количества пресных вод, вносимых реками и осадками.

В северном Каспии соленость колеблется от 0,01‰, вблизи устья реки Волги до 28-37‰, на восточном берегу в заливах Кайдак и Мертвый Култук. В средней части моря соленость меняется в пределах 12,4‰ до 12,8‰, в южной части - пределах от 12,6‰ до 13,00‰. В отдельных заливах восточного берега соленость повышается до 13,5‰ - 14,2‰. Необыкновенно высокой соленостью отличается залив Кара-Бугаз-гол, где соленость в поверхностных слоях достигает 160-180‰ и с глубиной увеличивается до 200-203‰.

Пределы температурных изменений воды Каспия при этом исследовании были установлены в связи с естественными колебаниями температуры вод Каспийского моря. Как усматривается из нижеследующей таблицы № 4, основанной на данных Каспийской экспедиции 1914 и 1915 г.г.<sup>1/3</sup>, средние месячные температуры поверхности воды различных пунктов средней части Каспия колеблются в весьма значительных размерах.

Т а б л и ц а № 4

Станция	январь		июнь		июль		декабрь	
	1914	1915	1914	1915	1914	1915	1914	1915
Температура в градусах С.								
Махач-Кала	5	3,6	24,9	22,8	-	-	3,6	7,2
В а к у	7,3	7,3	23,5	21,8	25,1	25,8	8,2	10,1
Астара	5,8	3,8	20,4	23,0	-	-	3,0	5,9
Ленкорань	7,8	8,3	24,6	24,6	28,1	27,1	7,2	8,7
Красноводский плавающий маяк	9,2	8,3	18,8	19,6	26,1	22,9	10,3	12,1

По данным Лоция температурное колебание поверхностного слоя воды Каспия в течение года в среднем изменяется от  $-0,5^{\circ}\text{C}$  до  $+30^{\circ}\text{C}$ ; в заливах Кайдак и Мертвый Култук от  $-2^{\circ}\text{C}$  до  $+32^{\circ}\text{C}$ , а в Кара-Бугазголе от  $-5^{\circ}\text{C}$  до  $+32^{\circ}\text{C}$ .

По новейшим данным Бакинской морской обсерватории Убекокаспа, эти колебания для всех районов находятся в пределах от  $-2^{\circ}\text{C}$  до  $+32^{\circ}\text{C}$ .

В связи с этим в нашем исследовании теплоемкость воды Каспия изучена для  $5^{\circ}\text{C}$  и  $25^{\circ}\text{C}$ , а теплота испарения определена лишь при  $20^{\circ}\text{C}$ , т.е. при комнатной температуре.

Для исследования теплоемкости воды Каспийского моря были использованы образцы воды, взятые в различных частях моря во время экспедиционных работ. Для этой цели эксперименту было подвергнуто 9 образцов воды различной солености от  $12,56\%$  до  $31,16\%$  получить образцы с меньшей и большей соленостью

не представилось возможности /для первого исследования, т.е. во время исследования теплоемкости/.

Перечень исследованных проб на теплоемкость приведен в таблице № 5, а перечень исследованных проб на теплоту испарения представлен в таблице № 6. Причем в обеих таблицах, для удобства дальнейших сопоставлений, показатели даны в порядке увеличения солености.

Т а б л и ц а № 5.

№№ по пор.	Откуда взята проба	С какой глубины	Соленость в ‰	
			по хлору	по плотный остаток
1	Южная часть зап.бер.	поверх.	5,32	12,66
2	Средняя часть вост. берега	"-	5,20	13,22
3	"- "- "-	д н о	5,29	13,54
4	"- "- "-	поверх.	5,29	13,65
5	При входе в Карабогазгодский залив	"-	5,39	13,83
6	"- "- "-	д н о	5,52	14,20
7	При входе в залив Мертвый Култук	поверх.	6,26	16,10
8	"- "- "-	д н о	10,62	27,05
9	Залив Мертвый Култук	поверх.	12,18	31,16

Т а б л и ц а № 6.

№ №	№ пробы	Координаты места взятия пробы.		Соленость в	
				по хлору	по плот.ост.
1	269 <sup>x/</sup>	39° 21	49° 28	1,35	3,51
2	325	43° 40	47° 49	2,47	6,59



3	345 <sup>x/</sup>	43° 04'	47° 33'	3,00	7,98
4	306	44° 10'	47° 56'	3,84	10,78
5	570	44° 05'	47° 57'	4,30	10,92
6	289 <sup>x/</sup>	44° 26'	47° 56'	4,15	11,00
7	253	44° 15'	47° 55'	4,80	12,72
8	544	44° 25'	48° 06'	5,01	12,98
9	I	-	-	5,28	13,75
10	295 <sup>xx/</sup>	-	-	5,54	13,87
11	6	-	-	5,51	14,19
12	3	-	-	5,81	15,07
13	4 <sup>x/</sup>	-	-	6,36	16,03
14	2	-	-	6,03	15,61
15	5	-	-	6,53	16,35
16	8 <sup>x/</sup>	-	-	7,78	20,06
17	7 <sup>x/</sup>	-	-	12,18	31,16

<sup>x/</sup> исследовано  
<sup>xx/</sup> имеется газ.

Ввиду незначительного влияния солености на теплоту испарения, которая обнаружилась во время исследования /см. ниже/, оказалось достаточным исследовать образцы указанные в таблице № 6 лишь тех, соленость которых отличается друг от друга не менее чем на 3‰. Поэтому из 17 проб было исследовано только 6, /со значками x/ - см. табл. № 6/, сравнительно сильно отличающиеся друг от друга по своей солености.

Соленость вышеуказанных образцов Каспийского моря /как в табл. № 5, так и в табл. № 6/ опреде-

лена Р.Ханиной в гидрохимической лаборатории Бакин­ского Управления Гидрометеорологической службы Каспийского моря, причем следует отметить, что во всех образцах плотный остаток определен самостоя­тельно, независимо от содержания хлора в данной пробе.

В нашем тексте в дальнейшем под словом соле­ность данного образца подразумевается плотный оста­ток, так как эти значения соленостей являются бо­лее надежными, нежели соленость, определенная по хлору на основании формулы, предложенной Кнудсе­ном /5,26/

$$S\% = 0,030 + 1,8050 cl \dots\dots /1/$$

Следует отметить, что, как это было указано в ряде исследований /6/, определение солености воды по весу сухого остатка дает вполне совпадающие ре­зультаты с определением солености по хлору для океанских вод, имеющих большие солености; для вод малой солености, каковыми являются воды Каспия, данные обоих определений значительно расходятся между собой.

Так как для наших целей все ионы, находящиеся в воде Каспия, имеют существенное значение, поэто­му при определении солености взят плотный остаток всех солей, растворенных в данной пробе.

Ввиду того, что нами были исследованы как теплоемкость, так и теплота испарения воды Каспий­ского моря, то вопросы эти излагаются отдельно.

Часть I.ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВОДЫ КАСПИЙСКОГО  
М О Р Я.§ I. Краткий обзор методики измерений  
теплоемкостей твердых и жидких тел.

В этом параграфе следует дать краткий обзор существующих методов измерения теплоемкости твердых и жидких тел.

Под термином "теплоемкость" нами подразумевается удельная теплоемкость, т.е. такое количество теплоты, какое надо доставить телу с массой в 1 грамме, чтобы повысить его температуру на 1°С. Таким образом

$$C = \frac{Q}{m \Delta t} \dots\dots\dots /2/$$

Но ввиду того, что удельная теплоемкость зависит от температуры, поэтому удельная теплоемкость, определяемая по формуле /2/ является не истинной, а лишь средней; истинное же значение C будет определяться по уравнению:

$$C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dt} \dots\dots\dots /3/$$

В опытных исследованиях, разумеется, легче всего можно получить среднее значение теплоемкости между двумя температурами. Переход от полученного среднего значения к истинной теплоемкости при данной температуре представляет большие трудности, когда неизвестен общий вид функций  $C = f(t)$  Однако, существуют такие методы, которые дают среднюю теплоемкость за столь малый температурный промежуток, что ее вполне можно считать истинной

при температуре  $t^{\circ}$   
 где  $t^{\circ} = \frac{t_1^{\circ} + t_2^{\circ}}{2}$  ..... /4/

Главнейшие методы измерения теплоемкости твердых и жидких тел суть следующие: <sup>x/</sup>

а/ С п о с о б т а я н и я л ь д а. Этот метод заключается в том, что твердое или жидкое тело с массой  $m$  предварительно нагревается до температуры  $t^{\circ}$  и затем переносится в пространство, где оно передает свою теплоту льду, находящемуся при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ . При этом тело охлаждаясь до  $0^{\circ}\text{C}$  передает льду  $мст$  калорий теплоты и за счет последнего, некоторая масса  $m$  льда расплавляется. Учитывая скрытую теплоту плавления льда, что составляет при нормальном давлении  $80,025$  м.к., можно вычислить  $C$  для данного тела

$$C = \frac{80,025 m}{m t} \dots\dots\dots /5/$$

Этот метод был известен еще в XVIII-м столетии; в XIX столетии этот метод был усовершенствован Германом /7/ и затем Бунзеном /8/. Они в ледяном калориметре при определении  $C$ , количество расплавленного льда измеряли не взвешиванием образовавшейся воды, а путем определения уменьшения объема, сопровождающего плавление льда. Идея ледяного калориметра принадлежит Герману и описание его прибора подробно изложено в книге Лугинина /9/. В дальнейшем ледяной

---

x/ Все эти методы даются для твердых и жидких тел и под символом  $C$  для твердых и жидких тел разумеется  $C_p$



калориметр был усовершенствован и видоизменен другими учеными, так что точность измерения, как показывает Лугинин, повысилась в три раза по сравнению с ледяным калориметром Бунзена.

б/ Р т у т н ы й к а л о р и м е т р. Идея этого калориметра принадлежит *Favroy & Silberman'y* /10/ и заключается в том, что тела с температурой  $t^{\circ}$  ставятся внутри специального чугунного или стеклянного сосуда, заполненного ртутью и соединенного прокалиброванной стеклянной трубкой. При этом ртуть, получая теплоту от исследуемого тела, нагревается и конец ртутного столбика перемещается. Путем отсчета перемещения ртути особыми зрительными трубками можно определить количество тепла, выделяемого телом при его охлаждении в пространстве ртути.

Главный недостаток этого калориметра заключается в том, что измерения начальной и конечной температуры исследуемого тела не всегда являются удобными и поэтому невозможно достаточно повысить точность измерения. Этот способ главным образом применяется для измерения количества тепла, выделяющегося при различных химических процессах. В 1909 г. *Schottky* /11/ построил подобный калориметр, в котором ртуть заменил пентаном. Этот прибор дает результаты, точность которых достигает до 1%.

в/ М е т о д с м е щ е н и я. Этим методом впервые в 1750 г. воспользовался Рихман. Калориметр Рихмана, или водяной калориметр, состоит из двух металлических цилиндрических сосудов; во внутренний

цилиндр вливается определенное количество воды. Испытуемое тело нагревается до определенной температуры и затем быстро погружается в воду калориметра, которая подвергается непрерывному перемешиванию до установления некоторой определенной /или средней/ температуры. Применяя закон сохранения энергии, можно составить калориметрическое уравнение:

$$(M+k)(\theta - t) + q = cm(T - \theta) \quad \dots\dots /6/$$

Где  $M, m$  - масса воды и испытуемого тела,  $K$  - водяной эквивалент калориметра  $t'$  и  $T'$  первоначальная температура воды и нагретого тела, а  $\theta$  - средняя температура смеси. Величина  $q$  показывает то количество тепла, которое потерял калориметр в промежуток времени измерения температуры от  $t$  до  $\theta$  вследствие неодинаковости температуры самого калориметра и окружающего воздуха.

Таким методом *Regnault* исследовал теплоемкость воды и этот метод в настоящее время может иметь только исторический характер.

Затем Лугинин /12/ построил несколько весьма удобных калориметров с другими побочными приспособлениями. Этот прибор специально предназначен для определения теплоемкости жидкости между температурой, близкой к их точке кипения.

Метод водяного калориметра до настоящего времени намного усовершенствован путем измерения температуры термоэлектрическим способом. Даже в 1914 г. *White* /13/ точность результатов довел до 0,01% .

## г/ Воздушный калориметр.

Этот калориметр в принципе относится к методу смешения и предложен Н.А.Гезехусом /14/. Устройство этого прибора следующее: Калориметр, содержащий некоторое количество воды, ставится в резервуар воздушного термометра, снабженного специальным манометром. Исследуемое тело нагревается до некоторой температуры и погружается в воду калориметра, имеющую температуру  $t' < T^{\circ}$ ; при этом в калориметр прибавляют столько холодной воды, чтобы температура смеси стала неизменной, т.е. равной  $t^{\circ}$ . Неизменность температуры устанавливается при помощи манометра.

По нижеследующему уравнению можно определить среднюю теплоемкость исследуемого тела

$$c, m (T - t) = \mu c (t - t_0) \dots\dots /7/$$

$m$  - масса исследуемого тела,  $\mu, c$  и  $t_0$  соответственно показывают массы удельные теплоемкости и температуры прибавленной воды.

При этом также следует учесть радиации между калориметром и окружающим воздухом.

Маренин /15/ при помощи этого калориметра измерял теплоемкость некоторых сплавов.

д/ А д и а б а т и ч е с к и й к а л о р и м е т р. Этот калориметр является одним из усовершенствованных видов водяного калориметра. В этом калориметре исключается возможность потери тепла калориметром. С этой целью возбуждается нагревание в окружающей оболочке калориметра так, чтобы эти

нагревания соответствовали бы тем нагреваниям, которые происходят внутри калориметра. Такие нагревания осуществляются приливанием горячей воды, или же химическим способом. Например, в работах *Richards'a* /16/ калориметр находился внутри медного сосуда, содержащего 17,5 литров раствора *NaHO* и покрытого другим сосудом, в котором находятся 6 литров того же раствора и во время работы в оба сосуда вливалась кислота. Таким путем точность измерений превышала 0,01% .

Свентославский и Пакович /17/ адиабатический калориметр с емкостью 3,5 литра построили с оболочкой, содержащей 19 литров керосина, нагреваемого электрическим током.

е/ К а л о р и м е т р Н е р н с т а. При определении теплоемкости методом смещения часто в калориметр наливается вода. Иногда воду можно заменить ртутью, керосином или другими жидкостями при определенной теплоемкости. В очень низких температурах водой пользоваться невозможно и тогда, в зависимости от температуры, вместо воды употребляется твердая углекислота, жидкий воздух, или жидкий водород. В таких случаях количество тепла, переданного калориметру, определяется по об"ему образовавшихся газов и по теплоте испарения вещества в калориметре.

Нернст нагреваемое тело в калориметре заменил медью. Калориметр Нернста /18/ состоит из стеклянного двухстенного сосуда, из которого выкачен воз-



дух. Во внутреннюю полость этого сосуда вставлен медный полный сосуд, масса которого заменяет воду обыкновенного калориметра. Когда испытуемое тело опускается во внутрь калориметра, ввиду хорошей теплопроводности меди, без всякого смешения можно быстро получить среднюю температуру. В калориметре Нернста температура измеряется при помощи термоэлемента или термометром сопротивления.

В работе Нарбута /22/ подробно излагается способ вычисления истинной температуры при исследовании теплоемкости калориметром Нернста. При работе с указанным калориметром также следует вести поправки на радиации.

ж/ С п о с о б о х л а ж д е н и я. Этот метод является одним из давно известных методов и сущность его заключается в следующем: Исследуемое тело /твердое или жидкое/ заключают в золоченный серебряный цилиндр, внутри которого находится резервуар термометра. Этот цилиндр помещается внутри вычерненного металлического цилиндра и последний во время опыта погружается в воду, имеющую низкую температуру. Из большого цилиндра выкачивается воздух приблизительно до 1 мм.

Весь прибор помещается сперва в теплую воду до тех пор, пока температура маленького цилиндра не будет установлена; затем вынимают прибор из воды и погружают его в более холодную среду и наблюдают понижение температуры через равные промежутки времени. Повторяя тот же опыт с определенным количе-

ством воды в маленьком цилиндре, можно путем сравнения этих результатов определить теплоемкость исследуемого тела.

Математическую формулу этого метода можно вывести таким образом:

так как понижение температуры является функцией времени, т.е.  $t = f(\tau)$ , то это может быть выражено:

$$t = \theta + (T - \theta) e^{-\frac{sk}{c} \tau} \quad \dots\dots\dots/8/$$

где  $S, k, c$  и  $T^{\circ}$  являются поверхностью, испускательной способностью теплоемкости и температуры исследуемого тела.  $\theta^{\circ}$  - температура окружающей среды. Формулу /8/ можно вывести из закона охлаждения Ньютона.

Если такие зависимости находить для исследуемого тела и воды, при равных прочих условиях, то сопоставляя между собой эти формулы можно получить

$$\frac{c}{c_1} = \frac{sk\tau}{S_1 k_1 \tau_1} \quad \dots\dots\dots/9/$$

здесь величины с индексами относятся к воде, т.к. охлаждение исследуемого тела, а также и воды будет произведено внутри одного и того же позолоченного цилиндрика, то ясно, что  $S = S_1$ , и  $k = k_1$  тогда будем иметь:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{\tau}{\tau_1} \quad \dots\dots\dots/10/$$

Здесь следует учесть то обстоятельство, что как вода, так и исследуемое тело находятся внутри цилиндрика, который имеет также некоторую общую теплоемкость, равную  $c' = mc'$  поэтому

$$\frac{c + mc'}{c_1 + mc'} = \frac{\tau}{\tau_1} \quad \dots\dots\dots/11/$$

F-17291

Формула /II/ есть та окончательная зависимость между  $c$  и  $t$ , на основании которой определяется  $c$  по указанному методу.

Этот метод не дает надежных результатов, т.к. термометр показывает температуру центральных частей исследуемого вещества; если последние плохо проводят теплоту, то эта температура может значительно отличаться от температуры поверхности и тогда формула /II/ перестает быть точной. Кроме указанного, на полученный результат также влияет теплопроводность и конвекция оставшегося воздуха внутри большого цилиндра; а при выводе формулы имеется в виду лишь лучеиспускание исследуемого тела.

Этим методом Сердобинская и Емельянова /19/ исследовали теплоемкость платины и золота.

з/ Паровой калориметр. Идея парового калориметра принадлежит *Joly и Bunsen's* который в дальнейшем видоизменен и гораздо упрощен Шукаревым /20/. Принцип указанного способа заключается в том, что исследуемое тело с температурой  $t^\circ$ , нужно ввести в пространство, наполненное насыщенными парами какой-либо жидкости, температура которого  $T > t^\circ$ , тогда часть пара оседет на поверхности тела в жидком состоянии и таким образом тело нагреется до температуры  $T^\circ$ .

Зная массу конденсированного пара  $m$  /III/ можем написать следующее уравнение:

$$c m (T - t) = M \lambda. \quad \dots\dots\dots /12/$$

Здесь  $m$  — масса исследуемого тела и  $\lambda$  — скрытая теплота испарения конденсированной жидкости. Определение массы конденсированного пара и самого исследуемого тела производится путем взвешивания самого испытуемого тела, сперва в воздухе и затем в пространстве насыщенного пара; поэтому при взвешивании следует ввести поправку на потерю веса, т.к. плотность воздуха больше чем плотность пара. Этот способ преимущественно приемлем для твердых тел.

и/ Э л е к т р и ч е с к и й к а л о р и - м е т р. Все выше рассмотренные методы дают возможность измерять только среднюю теплоемкость твердых и жидких тел. Громадное преимущество электрического калориметра заключается в том, что он дает возможность исследовать истинную теплоемкость твердых или жидких тел. Этим способом преимущественно измеряют теплоемкость жидких тел на основании закона Джоуля-Ленца. В калориметр, содержащий испытуемую жидкость, вводят спирально свернутую проволоку, пропускают через нее ток и наблюдают повышение температуры жидкости. Теплоемкость исследуемого тела определяется по уравнению:

$$(mc + K)(T - t) = 0,238 i^2 R \tau \dots /13/$$

$K$  — водяной эквивалент калориметра,  $m$ ,  $c$  и  $t$  соответственно показывают массу, теплоемкость и первоначальную температуру жидкости,  $T$  — является конечной температурой,  $i$ ,  $R$ , соответственно являются силой тока, омического сопротивления спирали и  $\tau$  время прохождения тока /в секундах/.



При использовании электрического калориметра для равномерного распределения теплоты по всей массе жидкости, следует смешивать жидкости мешалкой во время всего опыта.

Кроме того надо вести поправку на лучеиспускание и также на другие виды потери тепла в связи с присутствием других приспособлений, которые находятся в калориметре во время исследования.

Пользуясь электрическим способом для сравнения теплоемкостей двух жидкостей, применяют дифференциальный калориметр, который состоит из двух калориметров, имеющих внутри одинаковые проволоки. Эти проволоки соединяются последовательно и через них пропускается электрический ток. Для сравнения теплоемкости двух жидкостей удобнее всего одну из этих жидкостей взять дисциплированную воду.

Метод электрического калориметра несколько был усовершенствован *Reydweller's*, у которого калориметр состоял из двух вставленных друг в друга сосудов Двара <sup>/21/</sup>. Кроме того, нагреваемая проволока одновременно была использована как термометр сопротивления.

к/ Д р у г и е м е т о д ы. Кроме указанных методов еще имеются некоторые другие способы. Один из этих способов принадлежит *Callendar's и Barnes's* <sup>/22/</sup>. Они заставили течь жидкость с определенной скоростью через тонкую, но не капиллярную трубку, вдоль оси которой протянута проволока, по которой пропускают электрический ток и тем самым нагревают жид-

кость. Измеряя разность температур жидкости при входе и при выходе из трубки и введя некоторую поправку, можно вычислить теплоемкость испытуемой жидкости.

Метод *Higgin's* /22/ заключается в том, что теплоемкости двух жидкостей сравниваются наблюдением повышений их температур, вызванных одним и тем же количеством теплоты. Как видно, этот способ похож на метод, описанный в пункте ж, но разница главным образом заключается в том, что в методе *Higgin's* температура жидкости повышается, тогда как в другом методе температура понижается вследствие охлаждения.

Этот метод намного усовершенствован другими авторами и несколько видоизменен со стороны Власка и Томсона /22/. Они для сравнения теплоемкости двух жидкостей брали одинаковые количества теплоты путем сжигания определенного количества газа. Во всех этих методах, исключая адиабатические, следует вести поправки на лучеиспускание, без которых может быть искажен результат исследования.

Преимущество среди всех описанных методов принадлежит электрическому, так как последний дает возможность исследовать теплоемкость тел /преимущественно жидких/ как при высокой, так и при низкой температурах. Этим методом можно определять не только среднюю, но и истинную теплоемкость исследуемого тела.

## § 2. Методика измерений теплоемкости воды Каспийского моря.

Для измерения теплоемкости исследуемых проб морской воды, учитывая вышеуказанные преимущества электр

ческого метода, нами был принят способ электрического калориметра. Чтобы не вводить поправку на потерю тепла, поглощаемого калориметром, мешалкой, термометром и проволокой, пришлось применять метод сравнения. Поэтому, для сравнения теплоемкости испытуемого образца морской воды с теплоемкостью дистиллированной воды, последние были взяты в равных количествах при одинаковых равных и прочих условиях. Для этого достаточно было воспользоваться только одним калориметром, в качестве которого особенно удобным является сосуд Дьюара.

При таких условиях для нагрева дистиллированной и морской воды по закону Джоуля-Ленца соответственно имеем

$$cM(T-t) + q = K I^2 R \tau \quad \dots\dots\dots/14/$$

$$c_1 M_1 (T_1 - t_1) + q = K I^2 R \tau \quad \dots\dots\dots/15/$$

где  $M$  и  $M_1$  массы воды,  $t$ ,  $t_1$  и  $T$ ,  $T_1$  начальная и конечная температура, а  $q$  количество теплоты, расходуемое на нагревание всей калориметрической системы /калориметр, термометр, проволока/. Сравнивая эти соотношения получим:

$$cM(T-t) = c_1 M_1 (T_1 - t_1) \quad \dots\dots\dots/16/$$

Так как дистиллированная и морская вода были взяты в равных количествах /весовых/, т.е.  $M = M_1$ , то поэтому от /16/ получим

$$c(T-t) = c_1 (T_1 - t_1) \quad \dots\dots\dots/17/$$

или  $c \Delta t = c_1 \Delta t_1 \quad \dots\dots\dots/17a/$

откуда имеем

$$c_1 = \frac{c \Delta t}{\Delta t_1} \quad \dots\dots\dots/18/$$

Это и есть основная формула, по которой нами определена теплостойкость воды Каспийского моря.

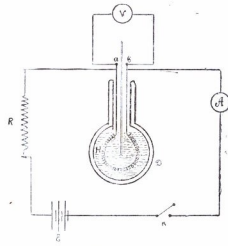
Как видно, для определения удельной теплоемкости отдельных проб морской воды, достаточно измерять повышение температуры дистиллированной воды и исследуемой пробы за время нагревания одинаковым током при равных прочих условиях /т.е. при постоянных  $l, R, T, M, t, \text{ и } \rho$  /.

В настоящих измерениях ток брался от аккумуляторов на 12 вольт; сила тока  $I = 1,2$  ; сопротивление нагревателя 5,5 ом, напряжение на клеммах нагревателя 6,6 вольт и количество воды было по 500 грамм.

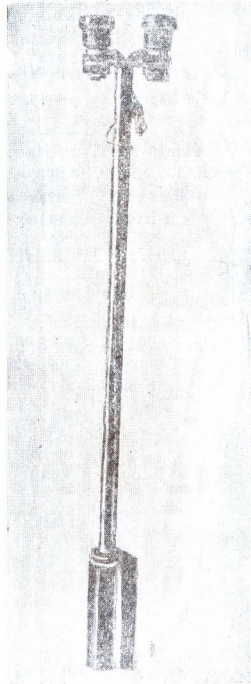
Установка, в которой определена удельная теплоемкость воды Каспийского моря, как видно из чертежа /фиг. № I/, состоит из сосуда Дьюара /Д/, в который наливалась сначала дистиллированная вода, а затем исследуемая проба воды Каспия. Количество определялось взвешиванием с точностью до 0,01 гр.

В сосуд Дьюара помещался электрический нагреватель. Последний изготовлен следующим образом: на латунную трубку, диаметром 10 мм. и длиной 40 мм, изолированную слюдой, намотана константановая проволока диаметром 0,4 мм, сопротивлением 5,5 ом, что дает при напряжении 12 вольт /максимальное/ мощность нагревателя 24 ватт. Обмотка нагревателя помещена в латунный цилиндр. Один конец обмотки припаян к цилиндру, а другой к изолированному от него стержню. Герметичность нагревателя достигнута пайкой





Фиг. 1



Фиг. 2

латунного колпака /фиг. № 2/.

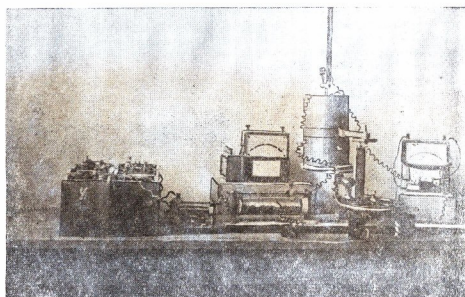
Электрический нагреватель включался в цепь постоянного электрического тока /  $E$  /, посредством чувствительного миллиамперметра, изготовленного фирмой "*Hartman Braun, A-G, Frankfurt*" № 96591" и трех последовательно соединенных реостатов со скользящими контактами, которые соответственно имели сопротивление 20 ом, 2,5 ом и 1 ом /фиг. № 3/, благодаря чему можно было регулировать достаточно точно силу тока в цепи, изменяющуюся вследствие влияния температуры на сопротивление электрического нагревателя.

Для контролирования установленных постоянных условий нагревания, от которого зависит точность определения, к клеммам нагревателя параллельно присоединялся чувствительный милливольтметр, фирмы "*Hartman Braun, A-G, Frankfurt*" № 96592" /см. фиг. № 1 и № 3, где представлен общий вид установки/.

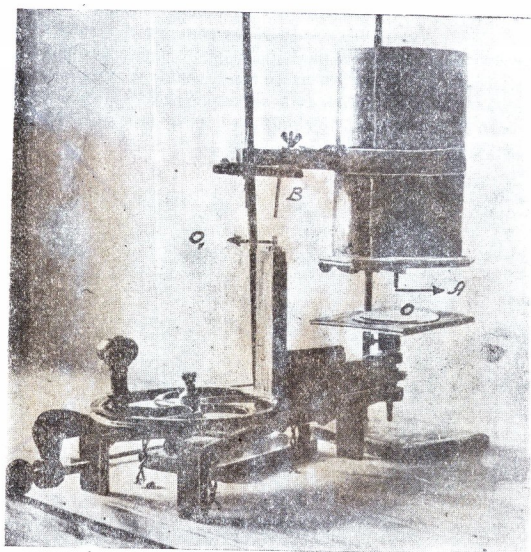
Температура в калориметре определялась термометром Векмана, изготовленным фирмой "*Fein- u. Hochgesch. Therm. u. Messtechnik, Leipzig*" ". Отчет производился лупой с точностью до 0,001°С.

Чтобы получить равномерное распределение температуры по всему объему измеряемой пробы, необходимо было тщательное перемешивание воды, которое осуществлялось следующим образом:

Сосуд Дьюар помещался в жестяном цилиндре с мягкой подкладкой, который в свою очередь, как видно на снимке /фиг. № 4/, устанавливался с помощью



Фиг. 3



Фиг. 4

стержня /А / на малое колесо центробежной машины. На малое колесо машины надевался деревянный эксцентрик с отверстием /О /, стержень /А / жестянный цилиндр вставлялся в отверстие /О / эксцентрика, а стержень /В / шатуна, наглухо связанный жестяным цилиндром, вставлялся в отверстия подставки /О<sub>1</sub> /, прикрепленный к раме машины.

При вращении машины цилиндр с сосудом Дьюара приводился в движение шатуном и таким образом вода в сосуде перемешивалась, приходя в вихревое движение; провода нагревателя, помещенные в сосуд, закручивались в виде спирали /вне сосуда Дьюара/, благодаря чему присутствие проводов не мешало движению. Скорость вращения машины во время эксперимента была 60 обор./мин. Такая установка давала возможность в промежутке между двумя опытами снимать цилиндр /с шатуном вместе/ с сосудом Дьюара и сменять испытуемые образцы.

### § 3. Погрешность измерения.

Как известно, ошибки наблюдений могут быть систематические и случайные.

Ввиду того, что при нашем исследовании главным источником систематической ошибки могло быть наблюдение над температурой по термометру Бекмана, поэтому этот термометр предварительно был проверен нормальным термометром и нулевая точка термометра Бекмана соответствовала 20,800 /при измерении температуры около 25°С/



$$\text{т.е. } T_c = T_0 + 20,800 \dots\dots\dots/19/$$

а при исследовании теплоемкости около температуры  $5^{\circ}\text{C}$  имели:

$$\text{т.е. } T_c = T_0 + 1,850 \dots\dots\dots/20/$$

Таким образом систематическая ошибка была исключена.

Случайная ошибка могла быть при взвешивании образцов морских вод, при наблюдении температуры во время нагревания исследуемой пробы и также при измерении времени нагревания /т.е.  $\tau$ /. Абсолютная погрешность при взвешивании была  $0,01$  гр., т.е. количество воды во всех измерениях было:

$$M = 500 \pm 0,01 \text{ г.}$$

Температура нагревания наблюдалась при помощи лупы и разность температуры во всех опытах была не больше

$$\Delta t = 2 \pm 0,001$$

Время нагревания, т.е. главный период /когда через нагреватель проходил ток/ было 7 минут и измерялся секундомером до точности  $0,2$  сек. Таким образом

$$\tau = 7.60 \pm 0,2 \text{ сек.}$$

Учитывая все вышеуказанные ошибки, можно легко вычислить относительную погрешность измерения, которая дает  $0,0006$  или  $0,06\%$ . Можно считать, что эти ошибки вполне допустимы для подобного рода измерений, т.к. исследование показало, что при увеличении солености морской воды на  $5\%$ , теплоемкость уменьшается  $0,011 - 0,015$  м.к., т.е. приблизительно на один промил. Увеличению солености соответствует уменьшение теплоемкости на  $0,0022 - 0,003$  м.к., что составляет  $0,22\% - 0,3\%$ .

Действительно, погрешность измерений в этой работе может быть вычислена следующим образом:

Как следует из рассмотрения таблицы № 8 каждое измерение температур несколько отличается от принятого нами среднего значения на величину:

$$\Delta_1 = 1,524 - 1,524 = 0,000 \text{ градус}$$

$$\Delta_2 = 1,524 - 1,524 = 0,000 \text{ "-}$$

$$\Delta_3 = 1,524 - 1,526 = -0,002 \text{ "-}$$

$$\Delta_4 = 1,524 - 1,525 = -0,001 \text{ "-}$$

$$\Delta_5 = 1,524 - 1,521 = +0,003 \text{ "-}$$

$$\Delta_6 = 1,524 - 1,524 = 0,000 \text{ "-}$$

Таким образом, если это отклонение обозначим через  $\delta$ , то как видно

$$\sum \delta_i = 0 \quad \dots\dots\dots /21/$$

Все же не может быть уверенности в том, что полученные нами значения температуры /см. таб. № 7 и № 8/ тождественны с истинными их значениями.

Для установления предела, в котором заключается эта истинная величина, вычисляем так называемую "среднюю квадратичную ошибку" и для отдельного наблюдения определяем по формуле:

$$\bar{\delta} = \pm \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots /22/$$

Последняя величина для средних арифметических величин /каковой в таблице № 7 является 1,524/будет равна:

$$\bar{\delta} = \pm \frac{\bar{\delta}}{\sqrt{n}} = \pm \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n(n-1)}} \quad \dots\dots\dots /23/$$

Для нашего случая на основании таблицы № 7 получим:

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{0,000014}{6,5}} \approx \pm \frac{0,001}{\sqrt{2}} \approx \pm 0,0007$$

так как по теории вероятности еще имеются вероятные ошибки, которые составляют 0,674 средней квадратичной ошибки

$$\text{т.е. } \omega = \pm 0,674 \mu \dots\dots\dots /24/$$

Для нашего случая получим

$$\omega = 0,674 \cdot 0,0007 = 0,0004718 \approx 0,0005$$

теперь вычислим относительную погрешность измерения.

Если исходить из формулы /18/, то относительная ошибка будет зависеть только от  $\Delta t$  и  $\Delta t'$ , а величина является постоянной и берется прямо из таблицы /23/. Поэтому относительная ошибка по величинам, входящим в формулу /18/, равна:

$$\frac{d(c')}{c'} = \frac{d(\Delta t)}{\Delta t} - \frac{d(\Delta t')}{\Delta t'} \dots\dots\dots /25/$$

но т.к.  $\Delta t = T - t$  и  $\Delta t' = T_1 - t_1$ , поэтому относительная ошибка для этих величин соответственно будет равна

$$\text{и } \left. \begin{aligned} \frac{d(\Delta t)}{\Delta t} &= \frac{dT + dt}{T - t} \\ \frac{d(\Delta t')}{\Delta t'} &= \frac{dT_1 + dt_1}{T_1 - t_1} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots /26/$$

На основании таблицы № 7 для дистиллированной воды при температуре 25°C имеем:

$$\frac{d(\Delta t)}{\Delta t} = \frac{0,001 + 0,001}{1,5} \approx 0,0013$$

На основании таблицы № 8 для 10% раствора NaCl'a при той же температуре получим:

$$\frac{d(\Delta t')}{\Delta t'} = \frac{0,002}{1,7} \approx 0,0012$$

На основании /25/

$$\frac{dc'}{c'} = 0,0001 \text{ т.е. } 0,01\% \dots\dots /27/$$

Но если примем во внимание еще те относительные погрешности, которые могут иметь место при взвешивании проб и при измерении времени главного периода нагревания, тогда соответственно будем иметь:

$$\frac{dM}{M} = \frac{0,01}{500} = 0,00002 \dots\dots /28/$$

$$\frac{dt}{t} = \frac{0,2}{7,60} = 0,00047 \dots\dots /29/$$

/27/, /28/ и /29/ дают нам максимальную относительную ошибку, которая могла существовать при наших измерениях.

$$\frac{dc'}{c'} = 0,00059 \approx 0,06\% \dots\dots /30/$$

Таким образом получаем максимальные относительные ошибки нашего измерения.

#### § 4. Поправка на радиации и протокол измерения теплоемкости 10% раствора *NaCl'a*

Определение поправок температуры на радиацию производилось следующим образом:

а/ Определялась скорость радиации  $\nu$  в начальном периоде, т.е. до пропускания электрического тока через нагреватель, помещенный в сосуде Дьюара.

б/ Подсчитывалось число минут  $n$ , занятых главным периодом, в течение которого при пропускании электрического тока через нагреватель температура сначала быстро повышалась /эту часть главного периода обозначим через -  $m$  /, а затем при размыкании тока температура изменялась весьма медленно, но неравномерно до установления термического равно-



весия между всеми частями системы калориметра /сосуд Дьюара, вода, нагреватель и термометр/.

в/ Определялась скорость радиации  $\nu_1$ , в конечном периоде, когда она делается постоянной. Разность температуры между началом и концом главного периода /  $n$  - минут/ показывающую повышение температуры калориметрической системы; обозначим последнюю без поправки на радиацию через  $\Delta't$ .

Если поправку на радиацию обозначим через  $\delta$ , то действительная разность температур будет равна

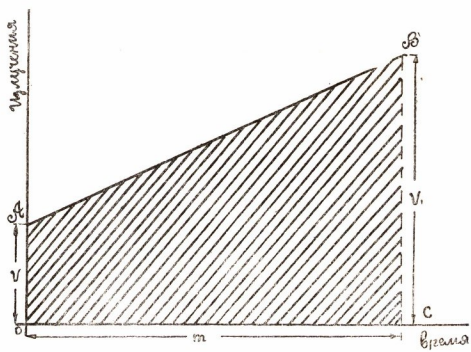
$$\Delta t_1 = \Delta't \pm \delta \quad \dots\dots /31/$$

Если комнатная температура будет ниже чем калориметрическая система, то  $\delta$  сохраняет знак плюса, а в обратном случае - знак минуса.

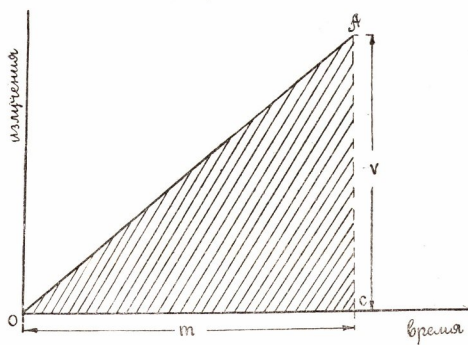
Подсчет температуры производился по способу, предложенному А.Н.Шукаревым и применимым В.И.Тихомировым и В.П.Жузе на "Определение теплоемкости нефтяных продуктов при высоких температурах".<sup>/24/</sup>

Главный период разбивался на две части: первая часть /  $m$  - минут/ когда непосредственно ток проходил по нагревателю и на остальные /  $n-m$  / минут, после размыкания тока, когда температура изменялась очень медленно.

Радиация тепловой энергии в течение /  $n-m$  / минут принята равной радиации  $\nu_1$  в конечном периоде. Что же касается первого периода /  $m$  - минут/, то можно принять, что температура в течение этого промежутка времени возрастает равномерно, а следовательно, и излучение в течение этого промежутка вре-



Фиг. 5



Фиг. 6

мени тоже должно изменяться равномерно от значения  $v$  до значения  $v_1$ .

Теперь, если по оси абсцисс откладывать время, а по оси ординат излучение тепловой энергии, то зависимость излучения от времени в течение этих  $m$  минут можно изобразить в виде прямой  $AB$  /см. фиг.5/ и полная радиация тепловой энергии в течение этих  $m$  минут будет равна площади трапеции которая равна

$$S = \frac{v+v_1}{2} m \quad \dots\dots\dots /32/$$

В частных случаях, когда температура пробы равнялась комнатной температуре, то само собой разумеется, что излучение до пропускания электрического тока равнялось нулю /т.е.  $v = 0$ /; тогда излучение за  $m$  минут равняется площади треугольника  $овс$  /см.фиг.6/, которая равна  $\frac{mv_1}{2}$ .

Радиация за остальные  $n-m$  минут, согласно вышеуказанному, равняется  $v_1 / n-m$  /. Таким образом вся поправка на излучение будет:

$$C = \frac{v+v_1}{2} m + v_1 (n-m) \quad \dots\dots\dots /33/$$

а при  $v = 0$  /когда получается фиг.5/

$$C = \frac{v_1}{2} (2n - m) \quad \dots\dots\dots /34/$$

Ясно, что при употреблении термометра Бекмана\* поправка на излучение выражается в градусах шкалы термометра.

В целях проверки методики было произведено определение теплоемкости 10% водного раствора  $NaCl$ 'а. при разных концентрациях.

Ниже приводится пример отсчета температуры во время измерения теплоемкости 10% раствора *NaCl* при температуре 25°C и также вычисление  $\Delta t_1$  и  $\delta$  для данного раствора /табл. № 7/.

Т а б л и ц а № 7.

Мину- ты	Темпера- тура	Разность		
0	4,250		Начальный период	
1	4,255	.... -0,005		
2	4,265	.... -0,010		
3	4,264	.... 0,001		
4	4,263	.... 0,002		
5	4,261	.... 0,002		
6	4,259	.... 0,002		
7	4,257	.... 0,002		
8	4,255			
9			Время замыкания тока / <i>m</i> -минут/ от 9-ти по 15 минут отсчет не производится <i>m</i> = 7.	
10				Главный период нагрева- ния <i>n</i> = 11 минут.
11				
12				
13				
14				
15	5,861			
16	5,935	.... -0,003	} <i>n-m</i> = 4 мин.	
17	5,938	.... 0,001		
18	5,937	.... 0,002		
19	5,935	.... 0,003	} Конечный период	
20	5,932	.... 0,003		
21	5,929	.... 0,003		
22	5,926	.... 0,003		
23	5,923	.... 0,003		
24	5,920			



На основании вышеуказанных имеем:

$$\nu = 0,002 ; m = 7$$

$$\nu_1 = 0,003 ; n = 11$$

На основании формулы /33/ будем иметь:

$$\delta = \frac{0,002+0,003/7}{2} + 0,003 /11-7/$$

$$\delta = 0,0295 \approx 0,029.$$

$$\Delta t = 5,935 - 4,255 = 1,680$$

а по формуле /31/ имеем:

$$\Delta t_1 = 1,680 + 0,029 = 1709.$$

Подобное измерение производилось для дистиллированной воды и получилось колебание в третьем знаке, от которых взята средняя величина /для формулы № 18/.

При 25°C для дистиллированной воды имеем следующий результат /табл. № 8/.

Т а б л и ц а № 8.

№№ по под.	Комнатная температура	Температура воды по °С.	Температура воды по Бекману до нагревания.	Температура воды после нагревания по Бекм.	Разность температур	Поправка на излучение	Окончательный результат
1	24	25,020	4,220	5,724	1,504	0,020	1,524
2	23,5	24,925	4,125	5,625	1,500	0,024	1,524
3	23	24,965	4,165	5,665	1,500	0,026	1,526
4	23	25,000	4,200	5,699	1,499	0,026	1,525
5	23	25,003	4,203	5,698	1,495	0,026	1,521
6	23	24,985	4,185	5,683	1,498	0,026	1,524
В среднем							1,524

Для 10% раствора *NaCl'a* при 25°C имеем следующий результат /табл. № 9/.

Т а б л и ц а № 9.

№ по пор.	Температ. комнат.	Температура воды по °C	Темп. воды по Бекману до нагр.	Темп. воды по Бекм. после нагревания.	Разность температуры	Поправка на излучение.	Окончательный результат.	
1	20,5	25,055	4,255	5,935	1,680	0,029	1,709	
2	18,0	25,004	4,204	5,869	1,665	0,041	1,706	
3	17,5	24,990	4,190	5,845	1,655	0,047	1,702	
4	17,4	24,886	4,086	5,753	1,667	0,038	1,705	
В с р е д н е м								1,705

На основании формулы /18/ для удельной теплоемкости 10% раствора *NaCl'a* при температуре 25°C получаем следующее:

$$C_1 = \frac{0,9980 \cdot 1,524}{1,705} = 0,8920 \dots\dots /35/$$

так как здесь удельная теплоемкость дистиллированной воды взята при 25°C, которая является относительной величиной по 15°C теплоемкости дистиллированной воды, а потому на полученный результат /т.е. 0,8920/ влияет не только соленость, но также и температура. Если удельная теплоемкость дистиллированной воды при 25°C принять за единицу, то получим

$$C_1 = 0,8932 \dots\dots /35-a/$$

Сходный результат встречается в таблице *Lam-dolt-Börnstein'a* /25/ где удельная теплоемкость

10,3% водного раствора *NaCl'a* равна 0,892 /при температуре от 14 до 49°C/.

Как видно, эта разница /0,8932 - 0,8920 = 0,0012/ может быть только об"яснена т"м, что в таблицах *Landolt-Börnstein'a* мы имеем раствор *NaCl'a* с концентрацией больше чем наш на 0,3% или на 3‰. Сходство этих результатов можно считать весьма удовлетворительным.

### § 5. Результаты исследования.

Результат экспериментального исследования теплоемкости воды Каспийского моря /перечень был указан выше в таблице № 5/ при температуре около 25°C приведен в следующей таблице № 10, причем в этой таблице приведено среднее арифметическое значение из 5 или 6 измерений для каждой исследованной пробы.

Т а б л и ц а № 10

при температуре около 25°C.

№ пробы	Комнатная темп.	Температура пробы по Векману		Разность $\Delta t$	Поправка на радиацию $\delta$	$\Delta t_1$	Удельн. теплоемк. морской воды $c_i$
		до нагреван.	после нагреван.				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	18,2	3,850	5,361	1,511	0,052	1,563	0,9728
2	18,0	3,845	5,361	1,516	0,050	1,566	0,9710
3	18,0	3,865	5,380	1,515	0,052	1,567	0,9705
4	17,5	3,350	4,864	1,514	0,054	1,568	0,9702
5	18,7	3,229	4,757	1,528	0,041	1,569	0,9697
6	18,0	3,769	5,290	1,521	0,049	1,570	0,9688
7	19,5	3,825	5,376	1,551	0,025	1,576	0,9650
8	20,2	3,920	5,503	1,583	0,029	1,612	0,9435
9	20,5	3,750	5,342	1,592	0,028	1,620	0,9388

Теплоемкость отдельных проб, указанных в 8-м столбце, вычислена по формуле № 18, причем значение удельной теплоемкости дистиллированной воды взято из таблицы физических константов /23/  $/c = 0,9980/$ , а значение  $\Delta t = 1,524$  взято из таблицы № 8, которая получена нами непосредственно экспериментальным путем. В ниже помещенной таблице № II приведены экспериментальные результаты теплоемкости этих же проб при  $5^{\circ}\text{C}$ . Для сравнения измерения теплоемкости как при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ , так и при  $5^{\circ}\text{C}$  в столбцах № 3 и 6 приведено дополнительное число, показывающее уменьшение теплоемкости с возрастанием концентрации.

Т а б л и ц а № II.

№ проб	Солен.в % /плотн. остаток/	Уд.теп. при $25^{\circ}\text{C}$	Число, показывающее уменьшение теплоемк.с возраст.концентр. /ум. $10^4$ /.	Уд.теплоемкость при $25^{\circ}\text{C}$	Число, показывающее уменьшение теплоемк.с возраст.концентрации /умнож. $10^4$ /
I	2	3	4	5	6
0	0,00	0,9980	-	1,0047	-
1	12,66	0,9728	252	0,9973	74
2	13,22	0,9710	270	0,9957	90
3	13,54	0,9705	275	0,9945	102
4	13,65	0,9702	278	0,9941	106
5	13,82	0,9697	283	0,9938	109
6	14,20	0,9688	292	0,9932	115
7	16,10	0,9650	330	0,9893	154
8	27,05	0,9435	545	0,9664	383
9	31,16	0,9388	592	0,9576	471



При рассмотрении этой таблицы по вертикальным столбцам № № 3, 4, 5 и 6 можно сделать вывод, что теплоемкость воды Каспийского моря при одной и той же температуре /как при  $25^{\circ}\text{C}$ , так и при  $5^{\circ}\text{C}$ / уменьшается с увеличением солености, как и следовало ожидать из теории теплоемкости растворов.

Действительно, при увеличении солености плотность раствора возрастает и таким образом число молекул растворенных солей, находящихся в единице объема растворителя, пропорционально увеличивается, а т.к. по сравнению с чистой водой эти соли имеют гораздо меньшую теплоемкость, то благодаря возрастанию их, количество теплоемкости всего раствора /вода Каспийского моря/ убывает.

При сравнении полученных значений теплоемкости в табл. № II /столб. 4 и 6/ видно, что если рассчитать изменение теплоемкости на  $1\%$ , то можно сделать вывод:

При равномерном возрастании общей солености на  $1\%$ , при постоянной температуре, теплоемкость уменьшается неравномерно. Чем больше соленость, тем относительно меньше понижается теплоемкость.

Это ясно видно из таблицы № 12.

Т а б л и ц а № 12.

№ № проб	Сравниваемые пробы	Повышение солености в ‰	Уменьшение теплоемкости в граммокалориях.
1	2	3	4
1	№ № 4 и 9	1,00	0,0022
2	№ № 4 и 10	1,00	0,0017
3	№ № 7 и 8	1,00	0,0009

Параллельно с водой Каспийского моря, этим методом нами также была измерена теплоемкость водного раствора *NaCl'a*. Результат измерения представлен в таблице № 13. Как видно из этой таблицы, вышеуказанный результат в общем виде повторяется и в растворах *NaCl'a*.

Т а б л и ц а № 13.

№ № по пор.	Наименование раствора	Соленость в %	Теплоемкость при 25°C	Число, показ. уменьш. теплоемкости с возраст./умн. на 104/	Уменьшение теплоемкости с увеличением концентр. на 1% между различными концентрациями	
					Увеличен. \$ %	Уменьшен. \$ 2-к.
1	2	3	4	5	6	7
1	Дистилл. вода	0,0	0,9980	-	-	-
2	Водн. раствор	1,0	0,9752	228	0,0 -1,0	0,0228
3	"- "	3,0	0,9410	342	1,0 -3,0	0,0171
4	"- "	5,0	0,9182	228	3,0 -5,0	0,0114
5	"- "	10,0	0,8862	320	5,0 -10,0	0,0064

Если сравнить между собою данные последних столбцов двух последних таблиц /12 и 13/, то оказывается, эти цифры почти совпадают. Действительно, в таблице № 13 соленость указана в ‰, если ее перевести на ‰, тогда цифры, указанные в столбце № 7 /табл.13/, будут почти одинаковыми и соответствующими данным таблицы № 12 /столбец 4/.

Из этого следует, что на теплоемкость воды Каспийского моря не только влияют ионы *NaCl's*. но также влияют и другие ионы; поэтому теплоемкость воды Каспийского моря как раствор зависит от теплоемкости самого растворителя /т.е. чистая вода/, а также от совокупной теплоемкости всех растворенных в ней веществ.

Обратимся еще раз к таблицам № 10 и 11. На основании результатов, помещенных в указанных таблицах, можно дать эмпирическую формулу в виде:

$$C_1 = C - \alpha S - \beta S^2 \quad \dots\dots /36/$$

показывающую зависимость теплоемкости воды Каспийского моря от ее солености при определенной температуре.

В формуле /36/  $C_1$  - удельная теплоемкость морской воды;  $C$  - удельная теплоемкость дистиллированной воды при той же температуре и  $S$  - соленость в промилах / ‰ /.

Для 25°C имеем следующую зависимость:

$$C_1 = C - 0,001842 S - 0,0000132 S^2 \quad \dots\dots /37/$$

где  $C = 0,9980$ . /23/

Для других, больше отклоняющихся температур

от 25°C ясно, что  $\alpha$  и  $\beta$  будут иметь другие значения /см.ниже/.

Значение коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , указанных в формуле /37/, вычислено в результате решений системы уравнений, составленных по данным эксперимента для различных образцов воды Каспия. Известными величинами являлись  $C_1, C_2$  и  $\delta$  /см.табл. IО и II/.

Эта формула дает возможность вычислить теплоемкость воды Каспия для различной солености /от 10‰ до 25‰ /.

Теплоемкости нескольких проб воды Каспия, полученных непосредственно из эксперимента и также вычисленных по формуле /37/, показаны в следующей таблице /№ I4/.

Т а б л и ц а № I4.

№ п/п.	Соленость в ‰	Теплоемкости проб		Разность	Колебание в ‰
		Эксперим. данные	По формуле		
1	12,66	0,9728	0,9726	-0,0002	-0,02
2	13,22	0,9710	0,9713	+0,0003	+0,03
3	13,54	0,9705	0,97053	+0,00003	+0,003
4	13,65	0,9702	0,9704	+0,0002	+0,02
5	14,20	0,9688	0,9691	+0,0003	+0,03
6	16,10	0,9650	0,9649	-0,0001	-0,01
7	27,05	0,9435	0,9485	+0,005	+0,5



Как видно из таблицы, имеется отклонение и оно в большинстве случаев колеблется от 0,01% до 0,03%, т.е. меньше чем с точностью примененного метода. При большей солености /27‰ / отклонения, вычисленные и найденные - значительны /0,5%/.

Поэтому в пределах солености между 10‰ и 25‰ можно свободно применять эмпирическую формулу /37/, полученную нами непосредственно из эксперимента для вычисления удельной теплоемкости воды Каспийского моря /при температуре около 25°C/.

Для иллюстрации сравним полученные результаты с табличными данными теплоемкости для океанской воды /26/ и для водного раствора *NaCl'a* /табл. № 15/.

Т а б л и ц а № 15.

I. Для воды океана /26/

Соленость в ‰	12,66	20,00	27,00
Теплоемкость в г-к.	0,969	0,951	0,943

II. Для воды Каспия

Соленость в ‰	12,66	20,00	27,00
Теплоемкость в г-к.	0,9728	0,9559	0,9435

III. Для водного раствора

Соленость в ‰	10,00	20,00	30,00
Теплоемкость в г-к.	0,9752	0,9581	0,9410

Для воды Каспия теплоемкость /для 20,00‰/ вычислена по формуле /37/, а для раствора *NaCl'a*

теплоемкость получена непосредственно из эксперимента. Из сравнения теплоемкости океанской воды с теплоемкостью воды Каспийского моря при той же солености получаем следующие разности:

Для солености 12,66 ‰	.....	0,0038
"- "	20,00 ‰	..... 0,0049
"- "	27,00 ‰	..... 0,0005

Возможно, что эта разность обусловлена разным содержанием солей воды океана и Каспия как по количеству ионов, так и по качеству их /см.табл.

№ 2 и № 3/.

Как было указано выше, на основании экспериментальной формулы /37/, можно по данной теплоемкости морской воды вычислить ее соленость. Для этого случая уравнение /36/ будет иметь такой вид /38/

$$0,0000132S^2 + 0,001842S - (c - c_1) = 0 \dots\dots/39/$$

Для нашего конкретного случая на основании уравнения /37/ получим /при температуре 25°C/ *поскольку* /39/

$$\alpha S^2 + \beta S - \gamma = 0 \dots\dots\dots/38/$$

Свободный член этого уравнения, т.е.  $c - c_1$  можно прямо вычислить из третьего столбца таблицы № II.

Для примера вычислим теплоемкость пробы № 5 на основании таблицы № II для пробы № 5 имеем

$$c = 0,9980 \text{ и } c_1 = 0,9697 \text{ поэтому } c - c_1 = \\ = 0,0283$$

тогда на основании /39/ получим:

$$0,0000132S^2 + 0,001842S - 0,0283 = 0 \dots\dots\dots/40/$$

отсюда  $S = 13,79\%$ .

Соленость этой же пробы по химическому анализу равна 13,82. Как видно, отклонение небольшое, а именно оно равно 0,03.

Для практических целей это имеет существенное значение, т.к. в лабораторных, а также в экспедиционных условиях при температуре  $25^{\circ}\text{C}$  легко можно опытным путем определить теплоемкость любой пробы морской воды и пользуясь формулой /37/ можно вычислить соленость этой пробы; причем вычисленная соленость будет соответствовать солености, определяемой по плотности остатка, что с точки зрения физики имеет более существенное значение, нежели плотность, определяемая по хлору.

Выше мы рассматривали только те результаты, которые нами были получены при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ . Подобные рассуждения можно также вести для теплоемкости, полученной при температуре около  $5^{\circ}\text{C}$ . Как следует из таблицы № II, общее правило, уменьшение теплоемкости при возрастании солености, для данного случая остается в силе, но разница лишь заключается в том, что при сравнительно низких температурах /как например при  $t = 5^{\circ}\text{C}$ /, уменьшение теплоемкости с возрастанием солености относительно замедляется /сравнивайте столбцы 4 и 6 в таблице № II/.

Это замедление, повидимому, связано с замедлением тепловых движений самих ионов, т.к. при низких температурах скорость ионов уменьшается и,

следовательно, совершаемая ими работа и эквивалентная им теплота тоже становятся меньше. Этот вывод может быть количественно подтвержден тем, что отношение чисел, показывающее уменьшение теплоемкости для воды Каспийского моря /при  $t = 25^{\circ}\text{C}$  и при  $t = 5^{\circ}\text{C}$ / с возрастанием солености уменьшается

$$\frac{252}{74} > \frac{270}{90} > \frac{275}{102} > \frac{278}{106} > \frac{283}{109} > \frac{292}{115} > \frac{330}{154} > \frac{545}{383} > \frac{592}{471}$$

и это отношение колеблется между 3,4 и 1,2.

Как показывает подсчет, сделанный на основании экспериментальных данных, для  $t = 5^{\circ}\text{C}$  /см. табл. № II/, зависимость между теплоемкостью и соленостью имеет такой же общий вид, как и формула /37/, но коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  имеют другие значения. В среднем они равны:

$$\alpha = -0,00195$$

$$\beta = 0,000212$$

Таким образом для температуры  $5^{\circ}\text{C}$  имеем:

$$C_t = C + 0,00195 S - 0,000212 S^2 \dots\dots\dots/41/$$

Эти эмпирические зависимости между  $C$  и  $S$  для воды Каспийского моря относятся только к температуре  $5^{\circ}\text{C}$ .

Для практических целей в таблице № 16 показана вычисленная теплоемкость воды Каспийского моря при разных соленостях /от 10‰ до 31‰/ на основании формулы № 37. В этой же таблице для сравнения приведены теплоемкости океанских вод, взятых из океанографических таблиц. /26/

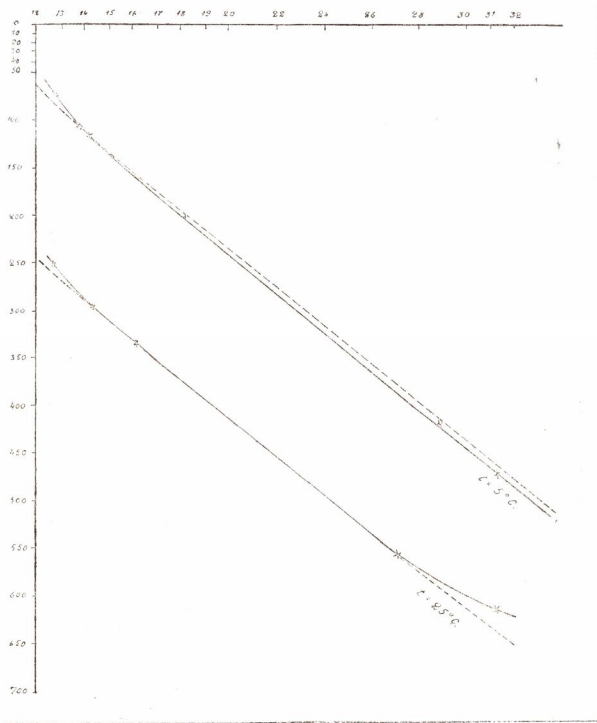


Т а б л и ц а № 16.

Соленость	Теплоемкость Воды Каспия	Теплоемкость Воды океана
10 ‰	0,9783	0,968
11 "	0,9762	0,966
12 "	0,9740	0,964
13 "	0,9718	0,962
14 "	0,9696	0,960
15 "	0,9674	0,958
16 "	0,9652	0,957
17 "	0,9629	0,956
18 "	0,9606	0,954
19 "	0,9582	0,952
20 "	0,9559	0,951
21 "	0,9535	0,949
22 "	0,9511	0,948
23 "	0,9486	0,947
24 "	0,9462	0,946
25 "	0,9447	0,945
27 "	0,9435	0,943
31 "	0,9388	0,938

Из сопоставления данных этой таблицы видно, что при малых соленостях теплоемкость воды Каспийского моря больше по сравнению с океаном; по мере нарастания солености эта разность сглаживается и при соленостях выше 25 ‰ обе теплоемкости почти сравниваются.

Кривая зависимости теплоемкости от солености



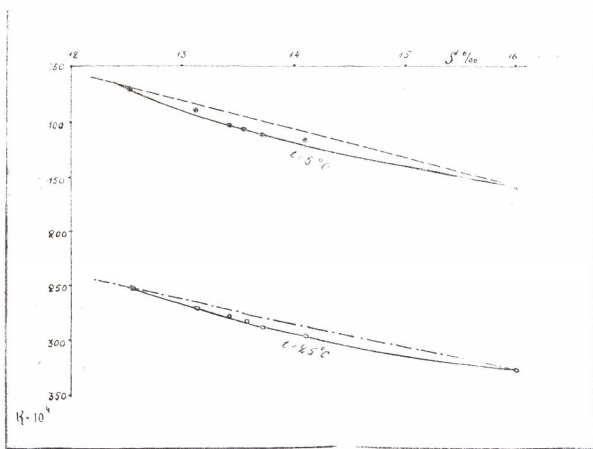
Фиг. 7

для воды Каспия показана на фиг. № 7, На основании опытных результатов, указанных в таблицах №№ 10 и 11. Как видно из чертежа /фиг.7/ точка, характеризующая эту зависимость на всем протяжении не совпадает с прямой линией, как при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ , так и при температуре  $5^{\circ}\text{C}$ . В обоих случаях получается кривая второго порядка, как и следовало ожидать из эмпирической зависимости /37/ и /41/. В этих кривых /фиг.7/ точки, расположенные близко друг к другу, относятся к тем пробам, которые имеют небольшую разность солености в отношении всех исследованных образцов, соленость которых меняется от 12,66‰ до 31,16‰.

Для более ясного представления о характере расположения этих точек пришлось изменить масштаб для данного участка и представить в виде отдельных кривых /см.фиг.№ 8/.

Подобная кривая получается и для водного раствора *NaCl'a* /фиг.№ 9/ при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ . Причем фигура № 9 вычерчена на основании экспериментальных данных, указанных в таблице № 13. Как видно из этой фигуры, для раствора *NaCl'a* кривая имеет более искривленный вид, чем для морской воды, т.к. соленость в этом растворе достигает до 10%.

Если иллюстрировать таб. № 16, то получатся кривые, указанные на фиг. № 10. В этой фигуре кривая относится к океанским, а верхняя к водам Каспийского моря. В этих кривых ясно замечается выравнивание теплоемкостей океанических и каспий-



Фиг. 8



ских вод приблизительно в солёности 27‰.

Исследуя теплоемкость морских вод, можно было бы предполагать, что их теплоемкость вычисляется чисто теоретическим путем, рассматривая их как смесь растворителя и растворенных веществ. Но так как известно, что теплоемкость растворов вообще не может быть вычислена по формуле правила смешения:

$$C = \frac{\sum P_i c_i}{\sum P_i} \quad \dots\dots\dots /42/$$

которая справедлива для многих сплавов. Однако, *Magie* /27/ нашел, что формула /42/ применима к растворам не электролитов.

Для растворов электролитов он дает формулу:

$$C = c_0 + a - \beta \alpha \quad \dots\dots\dots /43/$$

где  $c_0$  теплоемкость чистого растворителя  $a$  и  $\beta$  две постоянных и  $\alpha$  - степень диссоциации электролита.

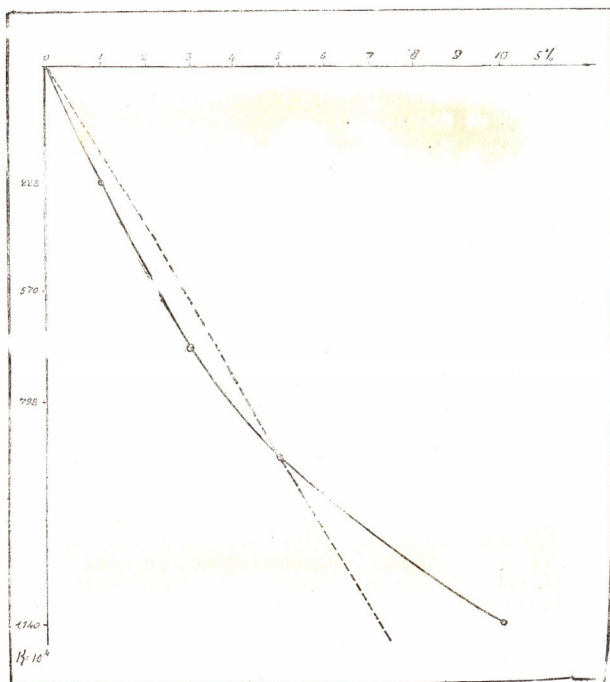
Но так как морская вода содержит в себе разнообразные растворенные вещества и степень диссоциации их далеко неодинаковая и трудно определяемая, формула /43/ не может быть применена к определению теплоемкости морских вод.

*Mathias* <sup>/22/</sup> дал формулу для теплоемкости растворов в виде:

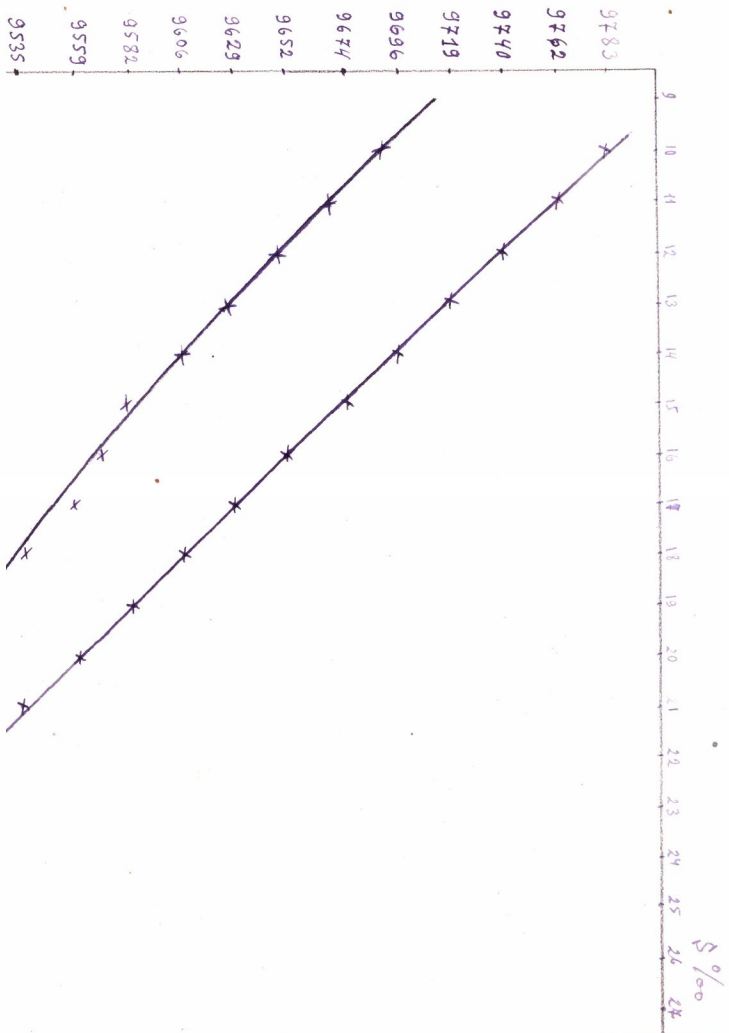
$$C_i = \frac{\alpha + n}{\beta + n} C \quad \dots\dots\dots /44/$$

для водных растворов  $C = I$ ;  $a$  и  $\beta$  постоянные  $n$  есть число эквивалентов растворителя на  $I$  эквивалент растворимого.

Формула № 44 тоже не может быть применена к



Фиг. 9



физ. № 10.

морским водам ввиду разнообразности растворенных в ней солей.

Кроме того можно полагать, что на теплоемкость морских вод может оказать влияние не только все растворенные в них неорганические вещества, но также и микроскопические органические вещества, которые не могут быть учтены и поэтому влияние возрастания солености на теплоемкость не может быть равномерным /см. табл. № II и IБ, а также фигуры № 7 и IO/.

Следует указать, что аддитивность теплоемкости растворов довольно хорошо подтверждается для растворов не электролитов, а т.к. морская вода является хорошим электролитом, то закон аддитивности растворенных в ней веществ и растворителей в данном случае не может иметь места.

Довольно парадоксальным может оказаться то обстоятельство, что теплоемкость воды Каспийского моря при температуре  $5^{\circ}\text{C}$  имеет больше значения, нежели при температуре  $25^{\circ}\text{C}$  при одинаковой солености, тогда как все предыдущие исследования показывают, что с понижением температуры как твердых, так и жидких тел уменьшается и это следовало бы ожидать на основании закона Нернста. Это противоречие может быть отстранено тем, что температурный коэффициент теплоемкости воды является отрицательным, т.е., как показывает ряд исследований, с возрастанием температуры вплоть до температуры около  $30^{\circ}\text{C}$ , теплоемкость воды уменьшается и хорошо



укладывается в формуле *Jaeger's* и *Steinseh's*  
/22/ в виде:

$$E = 4,2047 - 0,001768t + 0,000002644t^2 \dots\dots/45/$$

где  $E$  является механическим эквивалентом теплоты.

Морская вода в своем составе имеет растворимые вещества, теплоемкость которых меньше чем теплоемкость самих растворителей; поэтому и теплоемкость морской воды меньше чем чистого растворителя, т.е. дистиллированной воды, хотя и не аддитивна. Кроме того, как показывает Тамман, растворитель в растворе находится под увеличенным внутренним давлением и поэтому соответственно должна уменьшаться его теплоемкость. При уменьшении температуры, теплоемкость чистой воды растет, а теплоемкость растворенных веществ уменьшается

т.к. по своему количеству растворенные соли составляют несколько тысячных долей самого растворителя, /соленость для морских вод выражается в ‰ /, то ясно, что увеличение теплоемкости чистой воды может свободно компенсировать влияние температуры на теплоемкость растворенных веществ и разность изменения теплоемкости всего раствора должна носить положительный знак, т.е. температурный коэффициент такого раствора, как морская вода, должен иметь отрицательный знак, следовательно, теплоемкость всего раствора с понижением температуры должна увеличиваться до определенной температуры, что и подтверждается нашими данными /см. табл. № II/.

## § 6. Выводы.

Резюмируя все вышеуказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Методом сравнения в электрическом калориметре, в качестве которого был взят сосуд Дьюара, исследована теплоемкость воды Каспийского моря при температурах 25°С и 5°С.

2. Для упрощения измерения воды Каспийского моря и дистиллированная вода исследованы в одном калориметре, в равных весовых количествах и в равных прочих условиях. Исходя из указанного, теплоемкость воды Каспийского моря определялась по формуле:

$$c_1 = \frac{c_{ст}}{\Delta t_1} \dots\dots\dots/18/$$

3. Поправка на температуру радиации произведена по методу проф. Шукарева.

4. Каждое измерение проводилось 5-6 раз и полученный результат является средней величиной из всех измерений.

5. Относительная погрешность эксперимента составляет 0,06%.

6. Проверка точности метода установлена путем исследования теплоемкости 10% водного раствора *NaCl'a*, который дал прекрасное совпадение с табличными данными Ландолта-Верништейна.

7. Измерено 9 образцов воды Каспийского моря, соленость которых колебалась от 12,66‰ до 31,16‰.

8. В результате исследования установлено,

что теплоемкость воды Каспийского моря при одной и той же температуре /как при 25°C, так и при 5°C/ уменьшается с увеличением солености.

9. При равномерном возрастании общей солености на 1 ‰, при постоянной температуре, теплоемкость воды Каспия уменьшается неравномерно, чем больше соленость, тем относительно меньше понижается теплоемкость /см. табл. № 12/.

10. В результате экспериментальных данных /табл. № 10 и 11/ найдена эмпирическая зависимость между теплоемкостью и соленостью воды Каспия, которая выражается в следующем виде:

для  $t = 25^{\circ}\text{C}$

$$C_1 = C - 0,001842 S - 0,0000132 S^2 \dots /37/$$

для  $t = 5^{\circ}\text{C}$

$$C_1 = C + 0,00195 S - 0,000212 S^2 \dots /41/$$

11. Эмпирическая зависимость /37/ хорошо укладывается в пределах солености от 10‰ до 25‰, причем отклонения экспериментальных данных от вычисленных не превышают 0,03% /см. табл. 14/.

12. Пользуясь эмпирической зависимостью  $C$  и  $S$  /37/ /при температуре 25°C/ по известной теплоемкости можно вычислить соленость по формуле:

$$0,0000132 S^2 + 0,001842 S - /C - C_1/ = 0 \dots /39/$$

которая может иметь соответствующее практическое значение. Причем  $C$  - теплоемкость дистиллированной воды берется из таблицы, а  $C_1$  - теплоемкость морской воды определяется непосредственно из эксперимента.

13. Уменьшение теплоемкости воды Каспия с возрастанием солености при сравнительно низких температурах /5°C/ меньше, чем при высоких температурах /25°C/.

14. Теплоемкость воды Каспия, имеющей одинаковую соленость, при низких температурах /5°C/ имеет больше значения, нежели при сравнительно высоких температурах /см. табл. № II/, т.е. температурный коэффициент теплоемкости воды Каспия носит отрицательный знак до некоторой определенной температуры.

15. Установлено, что при одинаковых соленостях океанические воды имеют сравнительно меньшую теплоемкость, нежели теплоемкость воды Каспийского моря /см. табл. I6/, что может быть объяснено различными содержаниями солей /как по количеству, так и по качеству/ воды океана и Каспийского моря /см. табл. № 2 и 3/ и это особенно заметно при низких соленостях, а при возрастании последних, разница между теплоемкостями воды океана сглаживается и приблизительно около  $\delta = 27\%$  она почти уравнивается.

16. Составлены кривые, показывающие зависимость  $C$  от  $\delta$  для воды Каспия, для раствора  $NaCl$  и также сопоставлены кривые, показывающие такие же зависимости океанических вод с водой Каспия.



П-я ч а с т ь.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ  
ВОДЫ КАСПИЙСКОГО МОРЯ.

§ I. О значении исследования теплоты  
испарения Каспийского моря.

Настоящая работа /П часть/ имеет в виду исследование теплоты испарения воды Каспийского моря вблизи ее средней температуры в зависимости от солености.

Испарение морской воды, от которого зависит весь круговорот тепла на земном шаре, служит предметом многочисленных исследований. Много работ в этой области появилось с 1911 г. после того, как Р. Дютгенс <sup>/28/</sup> впервые воспользовался эвапорометрическим методом Дьелафа <sup>/29/</sup> для измерения испарения на борту судна.

Однако он и другие исследователи, как Шмидт, Мерц, Вюст, Шулейкин <sup>/30/</sup> и др. исследовали только скорость испарения морской воды в разнообразных метеорологических условиях. Вследствие испарения, концентрация морской воды повышается. Пользуясь этим, они наблюдали повышение концентрации соли в морской воде, налитой в прибор, и вычисляли скорость испарения.

По исследованиям А. И. Михайловского <sup>/31/</sup> оказалось, что с поверхности Каспийского моря за сутки в среднем испаряется слой воды толщиной в 2,9 мм. Для океанических вод, для соответствующей широты,

по вычислению Вюста, получается 1,8 мм. Можно полагать, что при всех равных прочих условиях с поверхности океана вода испаряется медленнее, чем с поверхности небольшого моря, как например Каспийского. Следует отметить, что небольшая соленость воды этого моря также увеличивает скорость испарения.

Для определения количества испарившейся воды обычно измеряется только понижение температуры. Однако не трудно заметить, что понижение температуры морской воды зависит не только от испарения воды в сосуде, а также зависит от теплообмена между этой водой и атмосферным воздухом.

Для расчета теплового баланса при том огромном испарении, которое происходит с поверхности Каспийского моря, необходимо знать величину теплоты испарения воды Каспийского моря в зависимости от ее солености.

Между тем работы, посвященные исследованию этой зависимости, совершенно отсутствуют в литературе. Даже в океанографических таблицах, составленных Зубовым, Бруевичем и Шулейкиным <sup>/26/</sup> в 1931 г., не приведены данные о теплоте испарения морских вод. Повидимому, при расчетах берется просто теплота испарения чистых /дистиллированных/ вод, которую нельзя считать правильной для таких вычислений, так как в результате этой работы выяснилось, что скрытая теплота испарения морской воды, в зависимости от ее солености, уве-

личивается линейно.

В настоящей работе подвергались исследованию образцы воды с соленостью от 3,51 до 31,16‰, взятые в различных частях Каспийского моря во время экспедиционных работ.

Ввиду незначительного влияния солености на теплоту испарения, которая обнаружилась во время исследования, оказалось достаточным исследовать только те образцы, соленость которых отличается друг от друга не менее чем на 3‰.

Из 17 проб, приведенных в таблице № 6, было исследовано только 6, сравнительно сильно отличающихся друг от друга по своей солености.

Список исследованных проб приведен в таблице № 17 /взятых из табл. № 6/.

Т а б л и ц а № 17.

№ пробы	Соленость по <i>свч</i> в ‰	Соленость по плотн. остатку в ‰
269	1,35	3,51
345	3,00	7,98
289	4,15	11,00
4	6,36	16,03
8	7,78	20,06
7	12,18	31,16

Соленость вышеуказанных образцов, как было сказано в введении, определена в гидрометрической лаборатории Бакинского Управления гидроме-

тереологической службы Каспийского моря, в Баку, причем следует отметить, что плотный остаток определен самостоятельно, независимо от содержания хлора в данной пробе.

## § 2. Краткий обзор методики измерений теплоты испарения жидкостей.

Прежде чем изложить обзор о методике измерений теплоты испарения, уточним некоторые моменты:

Под термином **теплота испарения** мы будем подразумевать удельную или скрытую теплоту испарения  $\lambda$ . Теплотой испарения называется то количество теплоты, которое поглощается весовой единицей жидкости при переходе ее в пар при температуре испарения. Величина  $\lambda$ , разумеется, состоит из двух частей: первая часть расходуется на внешнюю работу  $\lambda_e$  и вторая часть на внутреннюю работу  $\lambda_i$ .

Таким образом

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_i \quad \dots \quad /1/$$

Кроме этого еще имеется полная теплота испарения  $\rho$ , которая в свою очередь состоит:

$$\rho = q + \lambda \quad \dots \quad /2/$$

где  $q$  - показывает ту теплоту, которая необходима для нагревания весовой единицы жидкости от температуры  $0^\circ\text{C}$  до температуры испарения  $t$ .

Таким образом

$$q = \int_0^t c_p dt \quad \dots \quad /3/$$



Поэтому

$$Q = \int_0^t c_p dt + \lambda_e + \lambda_i \dots\dots /4/$$

Нами была определена скрытая теплота испарения воды Каспия, т.е. совокупность  $\lambda_e$  и  $\lambda_i$  в зависимости от ее солености при определенной температуре.

Теплота испарения может быть определена термодинамическим и калориметрическим способами:

Известно, что в термодинамике имеется формула Клапейрона-Клаузиуса

$$\lambda = AT(v_1 - v_2) \frac{dp}{dt} \dots\dots /5/$$

где устанавливается влияние давления на температуру перехода вещества из одной фазы в другую.

Для определения теплоты испарения по этому способу необходимо измерить удельный объем жидкости  $v_2$  и пара  $v_1$  при температуре  $T^x/$  и также определить  $\frac{dp}{dT}$ , что дает весьма точные результаты.

В калориметрии существуют два метода определения теплоты испарения:

Первый метод: При этом методе пар исследуемой жидкости в некоторой определенной температуре вводится в калориметр, где имеется жидкость сравнительно низкой температуры. В калориметр погружается холодильник с змеевиком, через который поступает пар исследуемой жидкости и там же в калориметре конденсируется. Этот метод более удобен для определения теплоты испарения жидкости при

x/ причем  $T = 273,2 + t$

температуре кипения и в особенности жидкостей, имеющих высокие точки кипения.

Если через  $M$  обозначим массу образовавшейся жидкости,  $t$  ее температура кипения,  $t_1$  начальная и  $t_2$  окончательная температура калориметра,  $G$  теплоемкость всей калориметрической системы /включая туда и воду/,  $c$  - удельная теплоемкость испытуемой жидкости и  $Q$  теплота, отданная калориметром на лучеиспускание для  $\lambda$ , из уравнения теплового баланса получим

$$\lambda = \frac{G(t_2 - t_1) - Mc(t - t_2) + Q}{M} \dots\dots /8/$$

При этом к возможным источникам погрешности относится передача теплоты от источника теплоты к калориметру, через паропроводную трубку и переход частиц жидкости вместе с парами в калориметр.

В дальнейшем многие ученые, занимавшиеся этим вопросом, как например *Kahlenberg*, *Regnault*, *Beethelot*, Лугинин и другие, намного видоизменили и улучшили этот метод и дали разнообразные конструкции и аппаратуры для определения  $\lambda$  при температуре кипения воды и других жидкостей. /32/

Укажем некоторые усовершенствования этого метода.

а/ В испытуемой жидкости помещается проволока, по которой течет электрический ток, жидкость доводится до кипения, затем некоторый промежуток времени кипение продолжается. При этом испарившееся количество жидкости определяется взвешива-

нием; количество поглощенной теплоты вычисляется по закону Джоуля-Ленца.

Этот метод был применен многими авторами и в особенности *Регнаултом* для установления эмпирической зависимости теплоты испарения воды от температуры и определение  $\lambda$  для воды при  $t = 100^\circ\text{C}$ . Луганин этим же методом исследовал  $\lambda$  для различных жидкостей. /32/

б/ Для сравнения теплоты испарения разных жидкостей при их температурах кипения, один и тот же электрический ток пропускается через платиновую проволоку, помещенную в различных жидкостях и доводится до температуры кипения. Взвешивая сосуды до и после опыта, определяется количество испарившейся жидкости и поглощенная теплота вычисляется по закону Джоуля-Ленца.

Второй метод заключается в том, что сосуд с определенным количеством испытуемой жидкости погружают в жидкости калориметра и определяют понижение температуры в калориметре, вызванное испарением жидкости. Для усиления испарения сосуд с испытуемой жидкостью соединяется с воздушным насосом. Вес испарившейся жидкости определяется путем взвешивания этого сосуда до и после опыта.

Этот способ применяется для определения теплоты испарения при сравнительно низких температурах и в особенности при комнатных температурах.

При этом теплота испарения определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{G(t_1 - t_2)}{m} \dots\dots /7/$$

Где  $G$  теплоемкость всей калориметрической системы,  $t_1$  и  $t_2$  температура калориметрической системы до и после опыта, а  $m$  - показывает количество испарившейся жидкости.

Здесь главным источником погрешности может быть теплота лучистой энергии, поступающая со стороны в исследуемую жидкость и теплообмен между исследуемой жидкостью и циркулирующим воздухом через эту же жидкость.

Как вариант второго метода, можно также испытуемую жидкость поместить внутри парового калориметра, как это было сделано *Wietz'om.*<sup>/22/</sup> Метод Вревского<sup>/33/</sup> тоже относится ко второму, - калориметрическому методу. Он при процессе испарения температуру калориметрической системы поддерживает при постоянной температуре путем нагревания ее электрическим током. Таким образом, теплота испарения может быть вычислена из расходуемой электрической энергии.

### § 3. Методика измерений теплоты испарения воды Каспийского моря.

Для исследования теплоты испарения воды Каспийского моря нами был применен в основном второй способ калориметрического метода для исследования теплоты испарения жидкостей /см. § 2 этой же главы/. Причем теплота испарения определялась не за счет охлаждения калориметрической системы, а

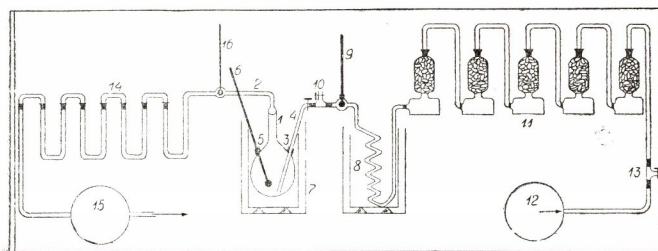


за счет охлаждения самой исследуемой /испаряемой/ жидкости /пробы морской воды/. При таком способе разность в температуре значительно увеличивается и время измерения /продолжительность эксперимента/ уменьшается и это последнее дает возможность намного уменьшить лучепоглощение калориметрической системы и все это вместе взятое дает возможность повысить точность измерения.

Для осуществления указанного способа, морская вода, взятая в определенном количестве, наливалась в круглодонную колбу - испаритель об'емом 0,75 л., имеющую три тубуса /фиг. № II/. Средний тубус I закрывается притертой пробкой с соединительной трубкой 2. Через боковой тубус 3 проходит трубка 4 для продувания сухого воздуха, а через тубус 5 вставляется термометр Бекмана 6.

Испаритель был помещен в большой калориметр /Реньо/ 7, об'емом 10 л, заполненный обыкновенной водой при той же температуре, что и взятая проба морской воды. Для уменьшения теплоотдачи между системой калориметра и окружающим пространством калориметр был обшит войлоком и закрывался деревянной крышкой.

Трубка 4 соединяется с медным змеевиком 8 длиной 15 м. и диаметром 10 мм., который находится в металлическом баке, заполненном водой. Последняя служила для поддержания постоянной температуры потока воздуха, входящего в колбу через змеевик и соединенную с ним трубку 4. Между змее-



Фиг. 11

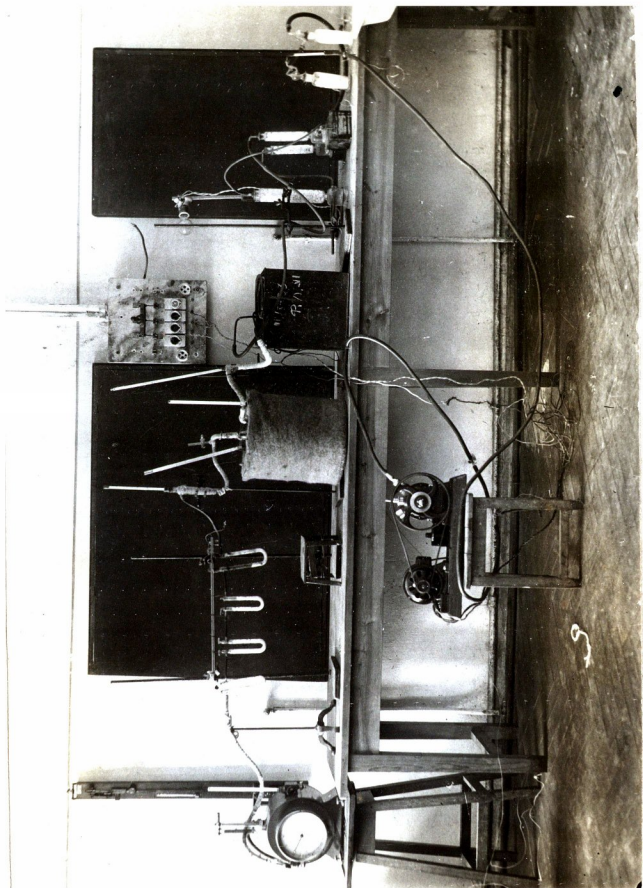
Схема установки для определения теплоты испарения воды Каспийского моря

*фиг. № 11*

виком и трубкой помещается термометр Бекмана 9, а затем и тройник с краном 10. /См.фиг. II/. Температура потока воздуха измеряется термометром 9 до точности 0,001; часть трубки 4 до входа в отверстие 3 колбы тщательно обмотана асбестовым шнуром для тепловой изоляции. Змеевик 8 с другого конца соединен с системой пяти колонок II, содержащих по 300-350 г. хлористого кальция, служащего для просушки проходящего через него потока воздуха. Воздух притягивался через хлористый кальций насосом 12; причем соответствующим образом регулировался тройником с краном 13, поставленным между насосом и колонками; равномерность потока воздуха контролировалась газовыми часами. Таким образом, поток сухого воздуха, проходя через пробу морской воды, с одной стороны, заставляет воду испаряться и с другой, перемешивая воду, дает возможность допустить, что по всему об'ему исследуемой пробы температура будет одинаковая.

Испарившаяся вода вместе с потоком воздуха, выходя из испарителя через трубку 2, проходит через систему *U* - образных трубок 14 с хлористым кальцием и затем проходит через газовые часы.

Для проверки температуры выходящего влажного воздуха из колбы между трубкой 2 и трубками 14 поставлен термометр Бекмана 16, посредством которого можно было измерять температуру с точностью до 0,001°C. Для тепловой изоляции, начиная из тубуса 4, до *U* - образной трубки 14, все части



фиг. № 12.



были тщательно обмотаны асбестовым шнуром.

На фиг. 12 приведен фотографический снимок общей установки.

Все количество теплоты  $Q$ , затраченное на испарение, определялось из того соображения, что оно берется в основном из самой исследуемой жидкости по формуле:

$$\left. \begin{aligned} Q &= c p (\theta_1 - \theta_2) \\ \text{или} \quad Q &= c p \Delta \theta \end{aligned} \right\} \dots\dots /8/$$

Где  $p$  — весовое количество морской воды,  $\theta_1^\circ$  и  $\theta_2^\circ$  температуры пробы до и после испарения, которые измерялись термометром Бекмана.

$c$  — удельная теплоемкость взятой пробы, которая предварительно была определена экспериментально или вычислена по формуле № 37 /см. I часть/. Количество испарившейся воды определялось путем взвешивания трубок с хлористым кальцием до и после опыта на аналитических весах до точности 0,0001 гр. Если эту величину обозначим через  $\mu$ , то для теплоты испарения в первом приближении получим:

$$\lambda = \frac{Q}{\mu} \dots\dots /9/$$

Но так как во время эксперимента, вследствие испарения пробы морской воды, ее температура с течением времени понижается, а температура поступающего воздуха остается постоянной, то, следовательно, поток воздуха отдает некоторое количество тепла на испарение; если последний обозначим через  $q$ , то получим

$$\lambda = \frac{Q + q}{m} \dots\dots /10/$$

Теплота, полученная от потока воздуха, равна

$$q = c_p W \delta \Delta t \dots\dots /11/$$

Где  $c_p$  удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении, взятая из таблицы физических константов <sup>/23/</sup>  $W$  - объем проходящего воздуха, который измерялся газовыми часами с точностью до 0,01 литра,  $\delta$  - плотность воздуха при данной температуре, <sup>/23/</sup>  $\Delta t$  разность между температурой входящего потока воздуха и конечной температурой самой пробы воды, /Конечное показание термометра Бекмана/ которая с очень незначительным отклонением совпадает с показанием термометра Бекмана, поставленного при выходе влажного воздуха из испарителя.

Следует указать, что величина  $\Delta t$  не постоянная; она есть функция времени /  $m$  - минут /, в течение которого испаряется морская вода в испарителе, соответствующая времени прохождения через систему калориметра потока сухого воздуха.

Действительно, с течением времени температура пробы уменьшается, а теплота, отдаваемая воздухом, возрастает в связи с увеличением разности температур. Ввиду того, что это увеличение неравномерное, приходится  $\Delta t$  определять по формуле:

$$\Delta t = \sum_{i=1}^m \Delta t_i \dots\dots /12/$$

где  $\Delta t_i$  падение температуры испытуемой жидкости через каждую минуту от начала до конца главного

периода /когда через испаритель проходит поток сухого воздуха/.

Считая поток воздуха равномерным, можно полагать, что в течение одной минуты через испаритель протекает об"ем воздуха, равный  $\frac{W}{m}$ . Исходя из указанного соображения для  $q$  вместо формулы II получим:

$$q = \frac{c_p \delta W}{m} \sum_1^m \Delta t_i \quad \dots\dots\dots /13/$$

Величина  $\Delta t = \sum_1^m \Delta t_i$  определилась путем отсчета показаний термометра Бекмана  $\theta$ , находящегося в испарителе через каждую минуту главного периода.

При таком определении величина  $\lambda$  по формуле IO была бы не точной, если бы мы не обратили внимания на тот приток тепла, который получает испаритель из окружающей среды /калориметрическая система/ в течение времени всего опыта /включая сюда и главный период  $m$  - минута/. Этот приток тепла будет пропорционален изменению температуры  $\theta$  испарителя I, которая должна быть добавлена к величине  $\Delta \theta$  в формуле № 8.

Величина  $\theta$  определялась по методу Шукарева /24/ и указана в § 4 первой части этой работы по формуле:

$$\theta = \frac{v + v_i}{2} m \quad \dots\dots\dots /14/$$

где  $v$  показывает скорость радиации теплоты в течение одной минуты при начальном периоде /до продувания воздуха через испаритель/ и выражается

в градусах термометра Бекмана.

$\psi$  - показывает такую же радиацию теплоты в конечном периоде.

Как выяснилось во время эксперимента, калориметрическая система в начальном периоде охлаждалась, т.е.  $\psi$  было отрицательным, во время же главного периода общая температура в калориметре уменьшалась, вследствие чего она из внешней среды непрерывно получала тепловую энергию, поэтому знак  $\psi_1$  должен быть положительным. Абсолютная величина  $\psi_1$  всегда была больше, чем  $\psi$ , вследствие чего  $\beta$  всегда имела положительный знак.

Для введения поправки на приток тепла из окружающей среды, абсолютное значение  $\beta$  должно быть вычтено из последнего показания термометра в главном периоде или же должно быть добавлено к  $\Delta\theta$  в формуле /8/.

Таким образом для  $Q$  получаем:

$$Q = c_p(\Delta\theta + \beta) \dots \dots \dots /15/$$

Подставляя в формуле /10/ значение  $Q$  и  $\theta$  соответственно из формулы /13/ и /15/ для теплоты испарения  $\lambda$  окончательно получим следующее:

$$\lambda = \frac{c_p(\Delta\theta + \beta)}{m} + \frac{c_p \delta W}{m \mu} \sum_1^m \Delta t_i \dots \dots \dots /16/$$

По формуле /16/ нами и была определена теплота испарения воды Каспийского моря.

Точность измерения определяется правитом, изложенным в § 3 первой части этой работы. Как сле-



дует из вышеизложенного, точность нашего измерения главным образом зависит от точности определения количества испаряемой воды и связанным с этим понижением температуры в пробе, кроме того, следует также учесть ошибки взвешивания самой пробы, а также об"ем и изменение температуры потока воздуха.

Как вытекает из дальнейших расчетов, второй член числителя в формуле 16, по сравнению с первым членом очень мал и составляет меньше чем 1% последнего. Поэтому, как было указано выше, главный источник погрешности может быть в измерении температуры, вследствие охлаждения испытуемой пробы, а также при взвешивании количества испаряющейся воды.

Количество испаряющейся воды определялось путем взвешивания  $\mathcal{U}$  - образной трубки с хлористым кальцием на аналитических весах с точностью до 0,0001 г., а изменение в весе всей трубки не было больше чем 0,4 грамма; причем, как будет указано ниже, разность в весе  $\mathcal{U}$  - образной трубки до и после опыта неодинакова: изменение в первой трубке /начиная от испарителя/ больше чем в последующей, а в последующей трубке изменение веса было не больше, чем 0,0014 грамма.

Температура измерялась термометром Бекмана с точностью до 0,001° и наблюдения производились при помощи лупы. Причем величина  $\Delta\theta \leq 0,5^{\circ}\text{C}$  и величина  $\frac{\sum \Delta t_i}{m} \leq 0,3$  и величина  $\delta \leq 0,$

Объем воздуха, истекавший через испаритель, определялся газовыми часами с точностью до 0,01 л и  $W \leq 21$  литра. Количество морской воды взвешивалось на технических весах до точности 0,01 гр. и вес пробы был не меньше чем 400 грамм. Время измерялось секундомером до точности 0,5 сек. и главный период опыта был 6 минут. Другие величины, входящие в формулу 16, а именно  $c_{p, \delta}$  взяты из таблицы /23/ физических константов, а  $C$  взято из таблицы №11 или вычислялось по эмпирической формуле 37 /см. I часть § 5/.

Подытоживая все вышеперечисленное, можно установить, что относительная погрешность нашего измерения не больше чем 0,5%.

Для проверки точности методики предварительно было поставлено несколько экспериментов для определения теплоты испарения дистиллированной воды, в результате чего получили следующие данные:

Т а б л и ц а № 18.

Теплота испарения в калориях по данным:						В среднем:
табличным....	585	585	585	585	585	585,0
экспериментальным.....	583,2	585,6	583,6	586,2	585,8	585,6
отклонения...	+ 2,8	- 0,6	+ 1,4	- 1,2	- 0,8	+ 0,6

Из этой таблицы следует, что погрешности отдельных измерений менее чем 1%, а среднее значение отклоняется от табличного на 0,1%.

Для того, чтобы избежать случайных ошибок, каждая испытуемая проба морской воды исследована не менее чем 4-5 раз, причем 4 раза было только в том случае, когда результаты отдельных измерений отклонялись друг от друга не больше чем на 1,2 - 2,3 калорий, а при отдельных случаях число эксперимента доходило до 8 раз.

#### § 4. Протокол измерения.

Измерение теплоты испарения всех проб воды Каспийского моря произведено при температуре 20°C. Температура пробы измерялась термометром Бекмана, изготовленным фирмой *Franz Heugeshoff G. m. b. H.*

*Heipzig, 86*" который предварительно был градуирован термометром так, что

$$T_c = T_G + 18,550 \quad \dots\dots\dots$$

Отсчет производился лупой с точностью до 0,001°C. Постоянная точка контрольного термометра также предварительно была проверена в тающем льде и в паре кипящей воды при нормальном атмосферном давлении.

Вес  $u$  - образной трубки взвешивался на аналитических весах с точностью до 0,001 г., разновес которых был проверен

Ниже приведены полностью измерения и расчет

теплоты испарения при  $20^{\circ}\text{C}$  для пробы № 7, имеющей соленость  $S = 31,16\%$ .

Температура в лаборатории	$20,1^{\circ}\text{C}$
Вес пробы / $P$ /	400 г.
Удельная теплоемкость пробы / /	$0,9388 \frac{\text{г-кал.}}{\text{г-град.}}$
Соленость пробы / $S$ /	$31,16\%$
Температура пробы до продувания воздуха по Бекману	$1,548^{\circ}$
Температура продуваемого воздуха по всему времени главного периода по Бекману	$1,548^{\circ}$
Теплоемкость воздуха при $20^{\circ}\text{C}$ ( $c_p$ )	$0,241 \frac{\text{г-кал.}}{\text{г-град.}}$
Плотность воздуха при $20^{\circ}\text{C}$ / $\delta$ /	$1,205 \frac{\text{г}}{\text{литр.}}$
Объем воздуха, прошедшего при постоянном давлении через пробы / $w$ /	20,20 литр.
Главный период эксперимента / $m$ /	6,00 минут
Изменения на весах $\Sigma$ -образной трубки с хлористым кальцием было в следующем порядке: /табл. № 19/	

Т а б л и ц а № 19.

№ трубки по порядку	Вес трубки в г.		Разность в г.
	до эксперим.	после эксперим.	
1	59,2274	59,4294	0,2020
2	51,3205	51,3420	0,0215
3	54,1642	54,1728	0,0086
4	36,5494	36,5508	0,0014
5	42,1436	42,1437	0,0001



Таким образом количество испарившейся воды получается  $m = 0,2335$  г.

Так как изменение на весах 5-й трубки находится в пределе точности, взвешивание можно было не пренебречь.

Прежде чем указать изменение температуры, отметим, что для ведения поправки на радиацию надо было измерять температуру не только в главном, но также в начальном /до продувания воздуха/ и в конечном периоде /после прекращения продувания воздуха/. Ход изменения представлен в таблице № 20.

Т а б л и ц а № 20.

Ход изменения температуры.

Время в минутах	Температура в	Разность	
1-ая	1,655	} $\nu = + 0,010$	Начальный период
2-ая	1,639		
3-ая	1,624		
4-ая	1,610		
5-ая	1,598		
6-ая	1,588		
7-ая	1,578		
8-ая	1,568		
9-ая	1,558		
10-ая	1,548 в теч. 1 мин.	0,090	} Охлаждение при продувании воздуха
11-ая	1,458 в теч. 2 мин.	0,170	
12-ая	1,378 в теч. 3 мин.	0,230	
13-ая	1,318 в теч. 4 мин.	0,282	
14-ая	1,266 в теч. 5 мин.	0,328	
15-ая	1,220 в теч. 6 мин.	0,358	

Главный период

 $m = 6$  мин.

16-я	1,190	..... - 0,024	} Конечный период $\varphi = - 0,020$
17-я	1,214	..... - 0,021	
18-я	1,235	..... - 0,020	
19-я	1,255	..... - 0,020	
20-я	1,275	..... - 0,020	
21-я	1,295	..... - 0,020	
22-я	1,315	.....	

Температура входящего воздуха была 1,548 по термометру Бекмана, т.е. 20,1°C.

На основании вышеуказанных данных охлаждение пробы будет такое:

$$\Delta \theta = 1,548 - 1,190 = 0,354$$

Радиация по формуле /14/ будет

$$b = \frac{-0,010 + 0,020}{2} = + 0,030$$

Потерянная тепловая энергия пробы морской воды:

$$Q = 0,938 \cdot 400 / 0,358 + 0,030 / = \\ = 145,702 \approx 145,70 \text{ мал.кал.}$$

Потерянная тепловая энергия, проходящая потоком воздуха через пробу морской воды

$$q = \frac{0,241 \cdot 1,205 \cdot 20,2}{6} / 0,090 + 0,170 + 0,230 + \\ + 0,282 + 0,328 + 0,358 / = 1,43 \text{ мал.кал.}$$

Таким образом теплота испарения по формуле /16/ будет равна:

$$\lambda = \frac{145,70 + 1,43}{0,2335} = 630,1 \frac{\text{Г-кал}}{\text{Г.}}$$

Для получения более точных данных эта проба была исследована 5 раз и из полученных данных было взято среднее арифметическое. Для пробы № 7 имеем:

Т а б л и ц а № 21.

Число ОПЫТ.	‰	Q	q	μ	λ
1	31,16	145,70	1,43	0,2335	630,1
2	"	152,84	1,76	0,2468	626,4
3	"	149,16	1,54	0,2403	627,2
4	"	148,40	1,80	0,2382	630,4
5	"	146,40	1,53	0,2353	628,7
В с р е д н е м					628,6

Таким образом, как следует из указанных результатов, наибольшее отклонение между 5 опытом составляет 3,7 м.к., что составляет 0,5% измеряемой величины.

### § 5. Результаты исследования.

В результате измерения теплоты испарения разных проб воды Каспийского моря, отличающихся друг от друга небольшой соленостью /в порядке 1‰-1,5‰/, оказалось, что изменение в теплоте испарения таких проб почти поглощается в погрешности эксперимента. Поэтому пришлось отказаться от исследования всех

проб, указанных в таблице № 6, а были исследованы лишь 6 проб воды Каспийского моря, отличающиеся друг от друга не менее чем на 2-3% и каждая из них была обстоятельно исследована 5 или 6 раз при одинаковых равных внешних условиях при постоянной температуре около 20°C.

Результаты экспериментального измерения приведены в таблице № 22.

Т а б л и ц а № 22.

№№	№№ проб	Соленость /плотн. остат./	Темпер.	Число	Теплота испарен. /сред./	Разность в теплоте испарен.
1	2	3	3	4	5	6
1	-	0,00	20,052	5	585,6/585	-
2	269	3,51	19,858	6	589,2	3,6
3	345	7,98	19,768	6	596,4	10,8
4	289	11,00	19,884	5	600,0	14,4
5	4	16,03	20,000	5	608,0	22,4
6	8	20,06	20,140	6	614,5	28,9
7	7	31,16	20,102	5	628,6	43,0

Следует отметить, что теплота испарения, указанная в столбце № 6 таблицы № 22 не является простой средней арифметической величиной от результатов всех измерений /число экспериментов для данной пробы/, а является средней величиной тех результатов, которые намного отличаются между собою и таким образом во всех опытах случайные погрешности были устранены.

Из рассмотрения таблицы № 22 можно сделать вывод, что теплота испарения воды Каспийского моря при постоянной температуре /около 20°C/ возрастает с увеличением ее солености, как и следовало ожидать из теоретических соображений.

Действительно, испарение, с точки зрения кинетической теории жидкостей, объясняется тем, что отдельные молекулы, лежащие на поверхности жидкости, обладают большой скоростью и направлены в сторону внешнего пространства, поэтому таким молекулам удобно оторваться от сферы молекулярного действия и вылететь из жидкости. Таким образом для таких молекул следует совершать работу как против внешнего давления, так и против внутренних молекулярных сил жидкостей.

Как известно, молекулярными силами жидкостей обуславливается явление поверхностного натяжения. Величина же поверхностного натяжения является функцией температуры и растворенного в ней вещества.

Так как в наших исследованиях температура была все время постоянная, т.е. вся испытуемая проба исследования при одинаковых температурах и при одинаковом внешнем давлении, то ясно, что теплота испарения могла лишь изменяться за счет внутренних работ.

Кроме активных веществ имеются также и не-



активные, как например  $\text{NaCl}$  и другие, которые, растворяясь в воде, повышают ее поверхностное натяжение. Поэтому для выравнивания молекул с поверхности такого раствора, как например воды Каспия, следует затрачивать сравнительно большую работу, вследствие чего и увеличивается теплота испарения.

Как показывают исследования различных ученых,<sup>/34/</sup> закон, по которому поверхностное натяжение возрастает пропорционально количеству растворенного вещества, верен также и для растворов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , фосфорной кислоты и сахара. Поэтому воды Каспийского моря тоже следовало бы подчинить этому закону, что подтверждается нашими результатами.

По отношению воды Каспийского моря в работе Эстрина<sup>/35/</sup> дана эмпирическая зависимость, показывающая линейную зависимость поверхностного натяжения от ее температуры и солености:

$$\alpha_t = \alpha_0 - 0,16t + 0,06S \quad \dots\dots /17/$$

где  $\alpha$  показывает коэффициент поверхностного натяжения. Из последнего выражения также явствует повышение поверхностного натяжения воды Каспия с увеличением ее солености.

Если к вышеуказанному еще добавим то, что

$$\alpha^2 = \frac{2\alpha}{\delta} \quad \dots\dots\dots /18/$$

где  $\delta$  - плотность жидкости и  $\alpha^2$  капиллярная постоянная и численно равна высоте под"ема этой жидкости в трубке, радиус канала которой равен

I мм. и стенки которой жидкостью вполне смачиваются. И для не ассоциированных жидкостей имеется соотношение Таммана <sup>/22/</sup> в виде:

$$\frac{\lambda}{\alpha^2} = 17,9 \dots \dots \dots /19/$$

а для ассоциированных жидкостей левая часть меньше чем в /19/.

Из /18/ и /19/ следует, что для ассоциированных жидкостей, в том числе и для воды Каспийского моря имеем:

$$\frac{\lambda \delta}{2\alpha} > 17,9 \dots \dots \dots /20/$$

которая вполне подтверждает вышеуказанный вывод.

Возрастание поверхностей натяжения в зависимости от плотности раствора можно показать также на основании формулы Этвина <sup>/36/</sup>

$$\alpha V^{2/3} = K(T_k - T) \dots \dots \dots /21/$$

где  $\alpha$  - поверхностное натяжение,  $V$  - молекулярный объем  $T_k$  и  $T$  абсолютная критическая и абсолютная температура опыта и  $K$  - констант <sup>/212/</sup>, независящие от температуры для не ассоциируемых жидкостей.

Применяя эту формулу для морской воды, надо иметь в виду, что  $K$  будет иметь другое значение.

Если будем считать, что  $V = \mu \nu$ , где  $\mu$  молекулярный и  $\nu$  удельный объем морской воды, то заменяя  $\nu = \frac{1}{\delta}$ , получим

$$\alpha \mu^{2/3} = K \delta^{2/3} (T_k - T) \dots \dots \dots /22/$$

т.к. плотность морской воды <sup>/8/</sup> в зависимости от солености растет, то из формулы /22/ следует, что ее поверхностное натяжение увеличится пропорцио-

нальню  $\delta^{1/2}$  и это повлечет за собой возрастание теплоты испарения.

Кривая, представленная на фигуре 13, составлена на основании таблицы 22; она показывает почти прямолинейную зависимость теплоты испарения вод Каспия от их солености.

Математическое выражение этой зависимости может быть выражено в следующем виде:

$$\lambda_{s,t} = \lambda_t + b \delta \quad \dots\dots\dots /23/$$

Где  $\lambda_t$  теплота испарения чистой воды при данной температуре; при  $t = 20^\circ\text{C}$  и  $\lambda_t = 585 \frac{\text{Г-кал}}{\text{Г}}$ .

$\lambda_{s,t}$  теплота испарения морской воды, имеющей соленость  $\delta$  при температуре  $t$

$b$  - некоторая постоянная имеющая размерность  $\frac{\text{Г-кал}}{\text{Г}}$ . Решая уравнение, составленное на основании

табличных данных /табл.22/, можно установить, что для солености в интервале 1‰ - 14‰,  $b = 1,38$  и в интервале солености от 14‰ - 31‰,  $b = 1,43$ .

Таким образом для теплоты испарения воды Каспийского моря получена следующая эмпирическая формула:

$$\text{где } \lambda_{s,t} = \lambda_t + 1,38 \delta \quad \dots\dots\dots /24/$$

$1\% \leq \delta \leq 14\%$

и

$$\lambda_{s,t} = \lambda_t + 1,43 \delta \quad \dots\dots\dots /25/$$

где  $14\% \leq \delta \leq 31\%$

Эти формулы дают возможность вычислить теплоту испарения воды Каспийского моря для разной солености. Для сравнения в таблице 23 помещены как

экспериментальные данные, так и вычисленные по теплоте испарения всех исследованных проб на основании формулы /24/ и /25/.

Т а б л и ц а № 23

при  $t = 20^{\circ}\text{C}$ .

№ пробы	Соленость в ‰	$\lambda_{st}$ эксперим.	$\lambda_{st}$ вычислен. по ф. 24	Разница	вычисл. по формуле 25.	Разница
269	3,51	589,2	589,8	- 0,6	590,0	- 0,8
345	7,98	596,4	596,0	+ 0,4	596,4	0,0
289	11,00	600,0	600,2	- 0,2	600,7	- 0,7
4	16,03	608,0	607,1	+ 0,9	607,9	+ 0,1
8	20,06	614,5	612,7	+ 1,8	613,7	+ 0,8
7	31,16	628,6	628,0	+ 0,6	629,6	- 1,0

При сравнении  $\lambda_{st}$  вычисленных обоими формулами видно, что формула 24 дает сравнительно лучший результат, за исключением проб № 8 и 4, нежели формула 25.

Вычисляя  $\nu$  для всех исследованных проб /на основании данных, помещенных в таблице № 22/, не трудно убедиться в том, что значение  $\nu$ , т.е. число, показывающее увеличение теплоты испарения, рассчитанное на 1‰ для всех проб воды Каспия неодинаково: оно колеблется от 1 до 1,4 малых калорий, в зависимости от общей солености. Это обстоятельство можно объяснить тем, что с повышением общей солености воды возрастает также энергия

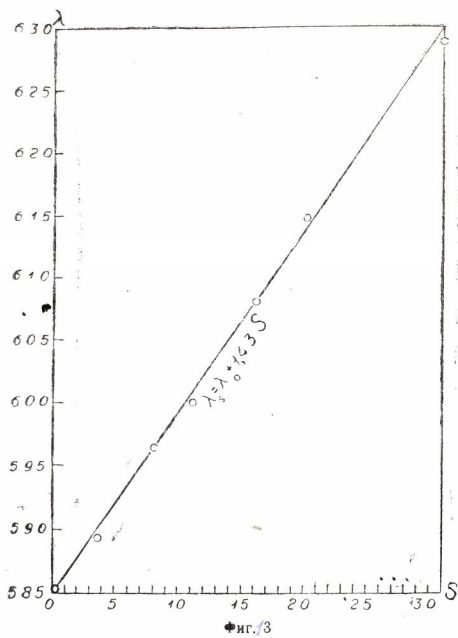
поверхностного слоя морской воды.

Для практических целей в таблице 24 помещается вычисленная по формуле 25 теплота испарения воды Каспийского моря при разных соленостях /от 1‰ - до 32 ‰/ при температуре 20°C.

Т а б л и ц а № 24.

Соленость в ‰	Теплота испарения в малых калор.
0,00	585,0
1,00	586,4
2,00	287,9
3,00	589,3
4,00	590,7
5,00	592,2
6,00	593,6
7,00	595,0
8,00	596,4
9,00	597,9
10,00	599,3
11,00	600,7
12,00	602,2
13,00	603,6
14,00	605,0
15,00	606,5
16,00	607,9
17,00	609,3
18,00	610,7
19,00	612,2





ф. и. л. № 13

20,00	613,6
21,00	615,0
22,00	616,5
23,00	617,9
24,00	619,3
25,00	620,8
26,00	622,2
27,00	623,6
28,00	625,0
29,00	626,5
30,00	627,9
31,00	629,3
32,00	630,8

---

### § 6. Выводы.

1. Теплота испарения воды Каспийского моря определялась калориметрическим методом при температуре 20°C, причем испарение происходило под действием струи воздуха при той же температуре.

2. Вычисление теплоты испарения произведено по формуле /16/, где учитывается охлаждение самой испытуемой пробы, теплота отдаваемая пробой, струя проходящего воздуха, а также приток лучистой энергии.

$$\lambda = \frac{c_p(\Delta\theta + G)}{m} + \frac{c_p \delta W}{m_{\text{л}} m} \sum_1^m \Delta t_i \quad \dots \quad /16/$$

3. Относительная погрешность измерения не превышает 0,5% определяемой величины.

4. Исследовано 6 образцов воды Каспийского моря, соленость которых колеблется в пределах от 3,51‰ до 31,16‰.

5. Установлено, что теплота испарения воды Каспийского моря при постоянной температуре возрастает с увеличением ее солености.

6. Установлена эмпирическая зависимость между теплотой испарения и соленостью в виде формулы /24/ и /25/

$$\lambda_{s,t} = \lambda_t + 1,33 S \dots\dots /24/$$

где  $1\% \leq S \leq 14\%$

и

$$\lambda_{s,t} = \lambda_t + 1,43 S \dots\dots /25/$$

где  $14\% \leq S \leq 31\%$

7. Эти эмпирические формулы дают результаты, которые отклоняются от опытных данных лишь на 0,2% /максимально/.

8. Кривая, показывающая зависимость теплоты испарения воды Каспия от ее солености, составлена на основании экспериментальных данных. Эта зависимость носит линейный характер, что следует также из формулы /24/ и /25/.

9. Дано краткое объяснение о причине возрастания теплоты испарения в зависимости от ее солености, на основе кинетической теории жидкостей.

10. Для практических целей, на основании формулы 25, составлена таблица теплоты испарения воды Каспия при разных соленостях /от 1‰ до 32‰ / при температуре 20°C.

11. При определении теплоты испарения воды Каспийского моря использованы результаты исследования теплоемкости воды Каспийского моря, которые описаны в первой части этой работы.

12. В последнем параграфе настоящей работы указана связь между теплотой испарения и теплоемкостью воды Каспийского моря в зависимости от их солености при постоянной температуре.

Она имеет вид:

$$\lambda_p - \alpha c_s = \beta s + \alpha(\alpha s + \beta s^2) \quad \dots\dots/35/$$

где  $\alpha, \beta, \alpha$  и  $\beta$  суть некоторые постоянные.

#### § 7. Связь между теплотой испарения и теплоемкостью воды Каспийского моря.

Термодинамическая система жидкости - пар кроме формулы Клазиуса-Клапейна /см.фор.5 § 2 П части/ характеризуется еще соотношением /26/, где дает связь между теплотой испарения и теплоемкостью этих веществ, находящихся в жидком и паробразном состоянии /22/, /37/.

$$\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{T} = c_n - c_f. \quad \dots\dots/26/$$

Кроме этого теоретического соотношения между  $c$  и  $\lambda$  выведенного из термодинамических соображений на основе формулы Клазиуса-Клапейрона еще имеются другие, эмпирические формулы, показывающие связь между  $\lambda$  и другими физическими величинами.

Среди этих эмпирических соотношений можно

указать на правило Траウトна: /22,36,38/

$$\frac{M\lambda}{T} = K \quad \dots\dots /27/$$

где  $M$  молекулярный вес,  $T$  абсолютная температура кипения и  $K$  - некоторая постоянная, которая при атмосферном давлении колеблется около 21.

Подобно этому, другое соотношение дает Бингам

$$\frac{M\lambda}{T} = 17 + 0,011T \quad \dots\dots /28/$$

Нернст также дает две формулы, имеющие вид:

$$\frac{M\lambda}{T} = 9,5 \lg T - 0,007T \quad \dots /29/$$

$$\frac{M\lambda}{T} = 8,5 \lg T \quad \dots\dots\dots /30/$$

Еще можно указать на формулу де-Неен"а, которая дает соотношение между теплоемкостью, коэффициентом расширения жидкости и теплотой испарения, в виде

$$c_p - c_n = 1,333 \beta \lambda \quad \dots\dots\dots /31/$$

Ссылаясь на полученные результаты при исследовании теплоемкости и теплоты испарения воды Каспийского моря в зависимости от ее солености, можно установить эмпирическую связь между величинами  $c$ ,  $\lambda$  и  $\beta$  при постоянной температуре. Для чистой воды можно написать

$$\frac{\lambda_c}{c_c} = a \quad \dots\dots\dots /32/$$

при температуре  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $a = \frac{582}{0,9980} = 583,166$

Так как  $c_c$  для воды Каспийского моря нами было измерено при  $25^\circ\text{C}$ , а  $\lambda_c$  при  $t = 20^\circ\text{C}$ , поэтому необходимо на основе формулы /25/ вычислить при температуре  $25^\circ\text{C}$   $\lambda_c$ , тогда получим:

$$\lambda_{s,t} = 582 + 1,43 \beta \quad \dots\dots\dots /33/$$



Для установления связи между  $c_t$ ,  $\lambda_t$  и  $\delta$  при постоянной температуре заменим  $\lambda_t$  и  $c_t$  соответственно

$$\lambda_s = \lambda_t + b\delta$$

и

$$c_s = c_t - \alpha\delta - \beta\delta^2$$

и поставим в формулу /32/, получим

$$\frac{\lambda_s - b\delta}{c_s + \alpha\delta + \beta\delta^2} = a \quad \dots\dots/34/$$

или после преобразования в окончательном виде имеем:

$$\lambda_s - a c_s = b\delta + a(\alpha\delta + \beta\delta^2) \quad \dots\dots/35/$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  суть постоянные величины и зависят от температуры; при  $t = 25^\circ\text{C}$  для этих постоянных имеем  $a = 583,166$ ;  $b = 1,43$ .

$$\alpha = 0,001842; \quad \beta = 0,0000132$$

Введенная нами эмпирическая зависимость /35/ проверена для случая  $\delta = 10\%$ , тогда соответственно  $c_s = 0,9783$  и  $\lambda_s = 596,30$  /на основании 33/.

Подставляя все эти значения в формуле /35/, можно убедиться, что правая и левая части /35/ разнятся между собой лишь на величину 0,013, что можно считать вполне допустимым.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Шокольский Ю. - Океанография, 1933 г.
2. Некрасов В.В. - Курс общей химии, том I, 1937г.
3. Книпович Н. - Труды Каспийской экспедиции 1914/1915 гг.
4. Л о ц и я - Каспийское море, 1935 г.
5. Харвей Х.В. - Биохимия и физика моря. 1933г.
6. Ефремов Н.Н. - Журнал физико-химического анализа. 1921 г.
7. Г е р м а н - Зап. импер. Москов. Общ. испыт. природы З. 1834 г.
8. *Vanzen* - *Prod. Ann.* 141 P.I, 1870 г.
9. Луганин В.Ф. - Описание различных методов определения теплот Горючих органических соединений, Москва, 1894 г.
10. *Farve* *Ann. Chim. et phys.* (5) I p. 438, 1874.
11. *Schottky* *Phys. Ztsch.* 1909., p. 634.
12. Луганин В.Ф. и Шукарев А.Н. - Руководство к калориметрии. Москва, 1905.
13. *White* *Journ. of. Amer. Chem. Soc.* 36 p. 213, 1914.
14. Гезехус Н.А. - Журнал Русско-физико-химич. общества. 19р. 432, 1887.
15. Маренин - Журнал Русско-физ.-хим. общ. 40 р. 393, 1908.
16. *Richards и Фрэнклин* *Ztschr. f. Phys. Chem.* 52 p. 551, 1905.
17. Свентославский и Панкевич - Журнал Русск. физ.-хим. общ. 1914 г. p. 1285.
18. *Nernst, Kosef и Lindeman* *Berl. Ber.* 1910, P. 247.
19. Сердобинская и Емельянова - Журнал Русского физико-хим. Общества. 33 р. 23 1901.
20. *Schueckert* *Weid. Ann.* 59 p. 229, 1986.

21. *Keyserweller* *Weid. Anz.* (4).  
46, p. 253, 1915 г.
22. Хвольсон О.Д. - Курс физики. Том III.
23. Иoffe А.Ф. - Таблицы физических константов  
1928 г.
24. Тихомиров Б.И. - Журнал "Нефтяное хозяйство"  
и Жузе В.П. 1929 г. № I.
25. *Landolt-Börnstein* *Physikalisch Chemische Tabellen.*  
*Leim.* том II. 1923 г.
26. Зубов Н.Н.,  
Бруевич С.В. - Океанографические таблицы,  
и Шулейкин  
В.В. 1931 г.
27. *Magnie* *Phys. Rev.* 25 p. 171, 1907.
28. *R. Lütgens.* *Ergebnisse einer Forschung*  
*u. S.W., "Arch. der. Deutschen Seewarte,"*  
*1911, 24, 1.*
29. Шулейкин В.В. - Физика моря. Том I, 1933 г.
30. Шулейкин В.В. - Испарение воды и теплообмен  
между морем и атмосферой.  
Труды Морского Научного Ин-  
ститута. 1929 г. том IV, вып. 2.
31. Михайлевский - "Записки по гидрографии"  
А.Н. т. т. 48, 49, 50.
32. Лугинин М.В. - *Ann. Chem. et. Phys.*  
13 p. 289, 1898 г.
33. Попов М.М. - Термометрия и калориметрия.  
1934 г.
34. Сребницкий - Журнал Русского Физико-химич.  
общ. 44. Отдел физики. 1912.
35. Эстрин Я. - Исследование поверхностного  
натяжения вод Каспия. Известия  
АКИИ вып. 8/15/ Ваку, 1935 г.
36. Физический  
словарь. Том 3, стр. 649, 1937 г.
37. Дж. Райс - Статистическая физика, 1934.
38. *Tranffon* - *Phil. Mag.* 15/ 18p. 54. 1884.