

# 10 Тепловые свойства воды

С. ВАРЛАМОВ

## Теплоемкость воды в разных состояниях

При постепенном повышении температуры и сохраняющемся внешнем давлении вода последовательно переходит из одного фазового состояния в другое: лед — вода — пар.

Известно, что водяной пар при температурах 300–400 К имеет молярную теплоемкость (при постоянном объеме)  $C_V = 3R \approx 25$  Дж/(моль·К). Величина  $3R$  соответствует теплоемкости идеального многоатомного газа, имеющего шесть кинетических степеней свободы — три поступательные и три вращательные. Это означает, что колебательные степени свободы самих молекул воды в этом диапазоне температур еще не включены. Естественно, что при более низких температурах они не включены тем более.

Удельная теплоемкость воды в жидком состоянии, равная 4200 Дж/(моль·К), соответствует молярной теплоемкости  $75,9$  Дж/(моль·К)  $\approx 9,12R$ . На один моль атомов (и кислорода, и водорода), входящих в состав жидкой воды, приходится около  $3,04R$  — вода формально подчиняется закону Дюлонга и Пти для твердых тел, хотя и не является твердым телом. На это обстоятельство стоит обратить пристальное внимание!

Молярная теплоемкость льда при температуре 273 К равна примерно  $4,5R$ , т.е. вдвое меньше, чем для жидкой воды. Классическое объяснение теплоемкости твердых тел основано на предположении, что каждый атом в составе твердого тела имеет три колебательные степени свободы. Атомы не имеют вращательных сте-

пеней свободы, поэтому, в соответствии с правилом о равномерном распределении энергии по степеням свободы, молярная теплоемкость атомов, входящих в состав твердого тела, равна  $3R$  и не зависит от температуры. Это правило действительно выполняется при достаточно высоких температурах для большинства твердых тел и носит название закона Дюлонга и Пти.

## Колебательные степени свободы в твердой и жидкой воде

Существуют так называемые ориентационные и трансляционные колебания относительно положения равновесия молекулы в структуре вещества. (Раньше уже было отмечено, что колебательные степени свободы самих молекул воды при температурах ниже 400К еще не включены.) Давайте подсчитаем, сколько степеней свободы может иметь молекула воды, если она совершает независимые от других молекул движения.

Молекула воды из своего положения равновесия может поступательно смещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях и поворачиваться на небольшие углы вокруг трех взаимно перпендикулярных осей вращения, сохраняя в среднем по времени свое пространственное положение и свою ориентацию. Таким образом, каждая молекула воды теоретически может иметь шесть колебательных степеней свободы. Если исходить из закона равномерного распределения энергии, то эти шесть колебательных степеней свободы соответствуют молярной теплоемкости  $6R$ . Напомним, что на

