

Статья I. Уже прислана.

Статья II. Молекулярная физика (начальные сведения)

Раздел 2.01 Моль и молярная масса

Задолго до того, как были измерены (вычислены) массы отдельных молекул различных веществ, химики установили, что различные вещества вступают друг с другом в химические реакции в кратных соотношениях по массе. Из этого следует, что все химически чистые вещества состоят из частиц (атомов) с одинаковыми свойствами, которые для каждого вещества свои. Например, при сгорании водорода в кислороде на одну часть водорода (по массе) всегда приходится восемь частей кислорода (по массе), и в результате получается девять частей воды (по массе). На основании проведенного анализа многих химических реакций были установлены схемы таких реакций, и установлены относительные массы атомов различных веществ. Самые «легкие» атомы имеет, как оказалось, водород, причём в его молекулы входят по два атома. Естественно, что для установления единицы измерения количества вещества (определенного числа атомов) была выбрана устоявшаяся к тому времени единица массы 1 грамм, а в качестве «мерного» вещества выступил водород. Название для этой единицы измерения количества вещества выбрали такое – *моль*.

Итак, моль какого-либо вещества – это определенное количество минимальных единиц этого вещества. Получилось, что один моль атомов водорода имеет *по определению* массу 1 грамм¹. Если в качестве единицы вещества принимать *молекулу*, то масса одного моля молекул водорода равна примерно двум граммам, а масса одного моля молекул кислорода равна 32грамм. Для каждого вещества, таким образом, была установлена масса (в граммах), соответствующая определенному (но неизвестному) количеству атомов этого вещества, которое имеет название *моль*. Эта масса вещества называется *атомной молярной массой* или просто *молярной массой*. В приведенной ниже таблице вещества располагаются в порядке возрастания *атомной молярной массы*:

Водород							Гелий
1							4
Литий	Бериллий	Бор	Углерод	Азот	Кислород	Фтор	Неон
6.94	9	10.8	12	14	16	19	20.18
Натрий	Магний	Алюминий	Кремний	Фосфор	Сера	Хлор	Аргон
23	24.3	27	28	30.97	32	35.45	40
Калий	Кальций		Титан	Железо	Никель		
39	40		47.88	55.85	58.7		
Медь	Цинк	Галлий	Германий			Бром	Криптон
63.5	65.39	69.7	72.59			80	83.8
Серебро	Кадмий	Индий	Олово		Сурьма	Иод	Ксенон
107.8	112.4	114.8	118.7		121.75	126.9	131.3
Цезий	Барий	Тантал	Вольфрам	Иридий	Платина		
132.9	137.3	180.95	183.85	192.2	195		
Золото	Ртуть	Таллий	Свинец	Полоний			Радон
197	200.6	204.4	207.2	209			222

¹ Впоследствии вещество для установления *моля* сменили на углерод. Теперь *по определению* моль – это количество вещества, которое равно числу атомов углерода, содержащихся в 12-ти граммах чистого углерода, состоящего только из изотопов C₁₂.

		Радий	Уран	Плутоний			(²)
		226	238	244			

Таблица 2.01-1

При *нормальных условиях*, которые соответствуют температуре 0°C (273К) и давлению 760мм ртутного столба ($1,014 \times 10^5$ Па) один моль молекул любого газа занимает объём 22,4л (или $0,0224\text{м}^3$). Это было установлено экспериментально.

Раздел 2.02 Газовые законы

Наиболее простое устройство вещество имеет, когда находится в газообразном состоянии. Для описания поведения газов используются макроскопические параметры, такие как объём V , масса M , температура T и давление P . Для фиксированных масс ($M = \text{const}$) газообразных веществ (или смесей разных веществ) экспериментально были установлены так называемые *газовые законы*.

$PV = \text{const}$ при $T = \text{const}$ - Это закон Бойля - Мариотта.

$V = \text{const} \times T$ при $P = \text{const}$ - Это закон Гей – Люссака.

$P = \text{const} \times T$ при $V = \text{const}$ - Это закон Шарля.

Эксперименты с газами (воздухом), в которых поддерживаются постоянными соответствующие параметры, можно выполнить с простым (школьным) оборудованием.

Для проведения эксперимента, в котором проверяется закон Бойля – Мариотта, можно поддерживать постоянную (комнатную или какую-либо другую) температуру и изменять объём, одновременно проводя измерения давления. Для этого можно воспользоваться сильфоном с присоединённым к нему манометром (показаны на фотографии). Объем сильфона может изменяться в несколько раз. Показанный на фотографии манометр показывает разницу давлений внутри себя и атмосферного давления, то есть, в момент, зафиксированный на фотографии, давление внутри сильфона равно не нулю, на который показывает стрелка, а равно давлению снаружи (то есть атмосферному давлению).



² В таблице приведены *не все* химические элементы и расположение их в клетках таблицы не полностью соответствует таблице Д.И. Менделеева.

Другой вариант эксперимента Бойля – Мариотта предполагает использование прозрачной, например, стеклянной трубки, в которую под давлением (измеряемым манометром) вводится жидкость. При этом объем, занятый газом, пропорционален длине столбика газа в стеклянной трубке. Создавать разные давления (до 10атм) можно, сжимая в тисках пластиковую бутылку с жидкостью.

Для проверки закона Гей – Люссака можно использовать стеклянную колбу с присоединённой к ней длинной прозрачной стеклянной трубкой. В трубке, имеющей горизонтальный участок и открытой с конца, не присоединённого к колбе, размещается так называемая «жидкая пробка». Нагрев или охлаждение колбы с трубкой в сосуде с водой позволяет увидеть смещение этой самой «жидкой пробки» вдоль трубки. Такая установка представляет собой примитивный газовый термометр.

Для проведения эксперимента с постоянным объёмом, чтобы проверить закон Шарля, достаточно иметь сосуд с жесткими стальными стенками с присоединенным к нему манометром. Сосуд можно нагревать до 300°C или охлаждать до температуры – 195°C, при которой кипит жидкий азот при атмосферном давлении.

При наличии в сосуде смеси газов разных веществ давление, которое ими создаётся при заданной температуре, равно сумме парциальных давлений газа каждого вещества. Парциальным давлением вещества называется то давление, которое создавал бы газ этого вещества, если бы только оно находилось в сосуде. – Это закон Дальтона.

К ним нужно присоединить ещё один закон, относящийся к газам:

При одинаковых температурах и давлениях газов разных веществ в одинаковых объёмах содержится одинаковое число молей для любого вещества. – Это закон Авогадро.

Объединить все газовые законы в одну компактную запись позволяет уравнение, которое так и называют: *уравнение объединенного газового закона*. Оно является обобщением уравнения Менделеева – Клапейрона на случай многокомпонентной смеси газов:

$$2.02-1 \quad VP=RT(M_1/\mu_1 + M_2/\mu_2 + M_3/\mu_3 + \dots).$$

R – универсальная газовая постоянная, равная в СИ 8,31 Дж/(моль К),

T – температура по шкале Кельвина, размерность [К],

V – объем, занимаемый газом, размерность [м³],

P – давление газа, размерность [Па = кг/(с²м)],

M_i – масса газа (i-го) сорта в смеси газов, размерность [кг],

μ_i – молекулярная (не атомная!) молярная масса соответствующего сорта газа, размерность [кг/моль].

Раздел 2.03 Тепловые свойства газов

Молекулярные молярные теплоемкости химически чистых газов, измеренные при постоянном объеме (в ограниченной области температур и плотностей), для разных сортов газов принимают значения, близкие к величинам: 3R/2, 5R/2 и 3R. Отношения теплоемкостей химически чистых веществ в газообразном состоянии в процессах, проходящем при постоянном давлении C_p , к теплоемкостям этих же газов, измеренных в процессах, проходящих при постоянном объеме C_V ³, могут принимать значения близкие к трем различным величинам: 5/3, 7/5 и 4/3. Такие значения имеют место при не слишком малых и не слишком больших температурах и при малых концентрациях молекул или плотностях реального газа. Оказалось, что значение 5/3 характерно для веществ, молекулы которых состоят всего из одного атома, – это гелий, неон, аргон, криптон, ксенон. Значение 7/5 характерно для веществ, существующих в виде двухатомных

³ Эти процессы легче всего осуществить экспериментально.

молекул, – это, например, водород, кислород, азот. И, наконец, значение $4/3$ характерно для всех веществ, молекулы которых состоят из 3-х или большего количества атомов, к ним относятся вода, аммиак и др.

В-во	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{C_p}{C_v}$	1.659	1.64	1.67	1.68	1.66

В-во	H ₂	HCl	N ₂	CO	O ₂	NO	Cl ₂
$\frac{C_p}{C_v}$	1.41	1.4	1.404	1.404	1.401	1.4	1.36

В-во	H ₂ O	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	NH ₃
$\frac{C_p}{C_v}$	1.32	1.3	1.25	1.31	1.31

Таблица 2.03-1

Естественно связать величины теплоемкостей газов, измеренные в процессах с постоянным объёмом, с так называемой *внутренней энергией*.⁽⁴⁾

Раздел 2.04 Идеальный газ

Реальные газы или смеси реальных газов хорошо описываются уравнением объединенного газового закона только в ограниченной области температур и плотностей вещества. При низких температурах или при высоких плотностях веществ макроскопические параметры всех реальных газов (давление, объем, температура) в комбинации не удовлетворяют этому уравнению. Если предположить, что всё-таки существуют некие вещества, параметры которых при любых температурах и объёмах (вплоть до нулевых) связаны уравнением объединенного газового закона, то будет естественно называть такие воображаемые вещества «идеальными» в противоположность реальным веществам. Отсюда, по-видимому, и возник термин «идеальный газ».

Идеальный газ – это модель, описывающая поведение веществ в газообразном состоянии с помощью двух уравнений (уравнения объединенного газового закона и так называемого калорического уравнения).

В этой модели рассматриваются *только термически равновесные состояния* газов, хотя сама модель не объясняет, как *приходит* газ в это термически равновесное состояние. В этой модели не рассматривается *молекулярное устройство вещества*. Основное соотношение, используемое для описания поведения смеси идеальных газов, это уравнение объединенного газового закона (приведем его ещё раз):

$$2.04-1 \quad VP=RT(M_1/\mu_1 + M_2/\mu_2 + M_3/\mu_3 + \dots).$$

Идеальному газу тоже (как и реальным веществам) приписывают молярную массу. Моль идеального газа можно определить, как такое его количество, что при нормальных условиях этот газ занимает объем 22,4 литра. Хотя по современному определению *моль* – это количество вещества, и этому количеству соответствует определённое число молекул, но в модели идеального газа молекулы не фигурируют.

В модели идеального газа учитываются тепловые свойства, присущие реальным газам (а именно их внутренняя энергия, которая зависит от сорта и количества газа). Выделяют три группы идеальных газов, отличающиеся по их тепловым свойствам. Говорят, что это *одноатомные, двухатомные и многоатомные* идеальные газы, хотя в самой модели, повторимся, молекулярное строение газа не рассматривается.

В модели идеального газа считают, что вещество имеет внутреннюю энергию, которая пропорциональна абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности зависит от сорта газа. Начало отсчета для внутренней энергии идеального газа выбирается

⁴ Эта энергия определяется взаимным расположением молекул и их хаотическим (тепловым) движением, то есть состоит из двух частей – потенциальной энергии взаимодействия молекул и кинетической энергии молекул.

так, чтобы при абсолютном нуле температуры внутренняя энергия газа равнялась нулю. В смеси идеальных газов при тепловом равновесии внутренняя энергия каждой компоненты смеси не зависит от энергий других компонент. Полная внутренняя энергия смеси идеальных газов в состоянии теплового равновесия равна сумме энергий отдельных компонентов смеси. Внутренняя энергия для смеси идеальных газов, принадлежащих к разным группам, равна:

$$2.04-2 \quad U = T(3R/2)v_1 + T(5R/2)v_2 + T(3R)v_3$$

Здесь v_1 , v_2 и v_3 числа молей газов, принадлежащих к первой, второй и третьей группе (одноатомных, двухатомных и многоатомных) идеальных газов разных сортов, в смеси.

Эти уравнения (термическое и калорическое) описывают поведение реальных газов с приемлемой точностью только в ограниченной области температур и плотностей газов. Эта область соответствует не плотным (сильно разреженным – средняя концентрация молекул много меньше, чем величина D^{-3} , где D – это характерный размер молекул) газам при «средних» (не низких и не высоких) температурах. В следующих разделах будет разобран вопрос: «С чем сравнивается температура, когда говорят, что она низкая или высокая?». Например, в воздухе при нормальном давлении и температуре, когда концентрация молекул в 1000 раз меньше, чем концентрация молекул в конденсированном состоянии, а средняя длина «свободного пробега» молекул от одного столкновения до другого примерно в триста раз больше размеров молекул, модель идеального газа удовлетворительно описывает его свойства.

Итак, повторим ещё раз, что модель идеального газа включает в себя всего два уравнения. Их еще называют «термическое» уравнение и «калорическое» уравнение. Эти уравнения в себе самих содержат условие, что газ находится в равновесном состоянии, так как он характеризуется единичными по всему объему параметрами: температурой и давлением. Никаких ограничений на диапазон температур или плотностей газа в модели идеального газа нет.

Не все вещества можно получить в газообразном состоянии. Многие молекулы (например, молекулы ДНК) не удастся получить в газообразном состоянии при тепловом равновесии. Причина в том, что при нагревании они «разваливаются» на части, а не испаряются. Энергия, нужная для отрыва одной молекулы от соседей, гораздо больше величины kT в том диапазоне, где молекула может существовать, как нечто целое.

Задачи для этой главы можно найти в любом сборнике задач по физике. Смотри список литературы. Дополнительные задачи приведены ниже:

Раздел 2.05 Задачи для главы 2.

1. В смеси идеальных газов содержатся по одному молю одноатомного, двухатомного и трехатомного газа. Чему равно отношение $\frac{C_p}{C_v}$ для этой смеси?
2. Сколько молей газа содержится в классе, если объём помещения 160 м^3 , давление $750\text{ мм ртутного столба}$, а температура 20°C ? Объёмом стульев, парт и школьников можно пренебречь.
3. Сосуд с объёмом 160 м^3 при температуре 16°C содержит пары ртути, парциальное давление которых равно $0,1\text{ Па}$ (это насыщенный пар ртути при данной температуре). Если всю ртуть перевести в конденсированное (жидкое) состояние, то какой объём займет это вещество? Плотность жидкой ртути 13600 кг/м^3 .