

что их взаимодействие будет играть очень малую роль, иными словами, средняя кинетическая энергия молекул $\epsilon_{кин}$ будет значительно больше абсолютного значения средней потенциальной энергии $|u_{пот}|$.

Таким образом, различные вещества отличаются по своим свойствам в силу различия их межмолекулярного взаимодействия, характеризуемого видом и величиной $u_{пот}$. Вследствие быстрого изменения $u_{пот}$ с изменением расстояния между молекулами свойства вещества резко меняются при изменении агрегатного состояния.

При достаточно больших расстояниях между молекулами газа, т. е. в случае достаточно разреженных газов, энергией межмолекулярного взаимодействия $u_{пот}$ можно вообще пренебрегать. Это означает, что *физические свойства достаточно разреженных газов не должны зависеть от их химической природы*. Конечно, здесь имеются в виду те свойства, которые не зависят от масс молекул, различных для разных веществ.

Мы будем в дальнейшем широко пользоваться идеализированной моделью газа, у которого $u_{пот} = 0$ и, следовательно, энергия которого равна сумме кинетических энергий его молекул. Такой газ называется идеальным газом.

Условие $u_{пот} = 0$ означает, что межмолекулярные взаимодействия сводятся к соударениям между молекулами. Из сказанного выше следует, что достаточно разреженные газы можно приближенно считать идеальными.

Начиная с XVII века, опытами был установлен целый ряд общих законов газового состояния, которые будут перечислены в следующем параграфе.

§ 14. Опытные газовые законы. Уравнение Менделеева — Клапейрона

Обозначим через M массу газа, заключенного в объеме V , t — его температуру и p — давление (в системе СИ давление измеряется в паскалях (Па) и барах (бар); $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$; $1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ бар}$).

1. Закон Бойля (1662 г.) и Мариотта (1676 г.), установленный ими экспериментально: *Произведение давления газа на занимаемый им объем при постоянной температуре есть величина постоянная:*

$$pV = \text{const} \quad \text{при} \quad t = \text{const} \quad \text{и} \quad M = \text{const}. \quad (14.1)$$

2. Законы Гей-Люссака (1802 г.): *Давление газа при постоянных M и V меняется с температурой линейно:*

$$p_t = p_0(1 + \alpha t) \quad \text{при} \quad V = \text{const} \quad \text{и} \quad M = \text{const}, \quad (14.2)$$

и объем газа при постоянных M и p меняется с температурой

линейно:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad \text{при } p = \text{const} \text{ и } M = \text{const}, \quad (14.3)$$

где по шкале Цельсия $\alpha = 1/273,15 \text{ град}^{-1}$. Переходя к абсолютной температуре по шкале Кельвина

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + T_0 = t + 273,15, \quad (14.4)$$

можно переписать законы Гей-Люссака в более удобной форме:

$$p = p_0 \alpha T \quad \text{при } V = \text{const} \text{ и } M = \text{const}, \quad (14.5)$$

$$V = V_0 \alpha T \quad \text{при } p = \text{const} \text{ и } M = \text{const}. \quad (14.6)$$

Эти эмпирические законы достаточно точны при не слишком низких температурах и для достаточно разреженных газов, когда межмолекулярные расстояния в среднем много больше линейных размеров молекул (при $T = 0$ из (14.6) следует $V = 0$, что при конечном объеме молекул нелепо; о поведении p при $T \rightarrow 0$ см. § 19). Их можно объединить в один закон:

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad \text{при } M = \text{const}. \quad (14.7)$$

Очевидно, однако, что при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ объем газа пропорционален его массе. Исходя из этого, Клапейрон (1840 г.) записал (14.7) в таком виде:

$$\frac{pV}{T} = BM. \quad (14.8)$$

Здесь постоянная B — разная для разных газов. Смысл этого обстоятельства разъяснил Д. И. Менделеев (1875 г.): *массы молекул разных газов неодинаковы*. Согласно закону Авогадро, при равных T и p моли различных газов занимают равные объемы. Следовательно, правая часть уравнения (14.8) будет одной и той же для различных газов, если брать для каждого из них массу одного моля:

$$\frac{pV}{T} = B\mu = \text{const} = R, \quad (14.9)$$

где R — так называемая универсальная газовая постоянная.

Заметим попутно, что при использовании системы СГС «моль» означает грамм-молекулу; так как $1 \text{ г/моль} = 1 \text{ кг/кмоль}$, то численное значение μ в системах СИ и СГС одно и то же.

Численное значение универсальной газовой постоянной находится из закона Авогадро: при $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 1 \text{ атм}$ 1 моль любого газа занимает объем $V = 22,4 \text{ л}$. Отсюда

$$R = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{273 \text{ К}} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \quad (14.10)$$

так как $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$, а $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$, то

$$R = 8,31 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)} \approx 2 \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{К)}^*.$$

Согласно (14.9) индивидуальная газовая постоянная

$$B = \frac{R}{\mu} \quad (14.11)$$

обратно пропорциональна молекулярному весу. Подставляя ее значение из (14.11) и (14.8), получаем окончательное уравнение состояния для произвольной массы любого газа

$$pV = \frac{M}{\mu} RT, \quad (14.12)$$

называемое уравнением Менделеева — Клапейрона. Величина

$$\frac{M}{\mu} = \nu \quad (14.13)$$

представляет собой число молей данного газа, заключенных в объеме V . Следовательно, уравнение Менделеева — Клапейрона может быть записано в виде

$$pV = \nu RT. \quad (14.14)$$

Вводя удельный объем газа $v = V/M$ и обратную ему величину — плотность газа $\rho = 1/v = M/V$, можно еще преобразовать уравнение Менделеева — Клапейрона к одному из следующих двух видов:

$$pv = \frac{R}{\mu} T \quad (14.15)$$

или

$$p = \frac{R}{\mu} \rho T. \quad (14.16)$$

Газ, подчиняющийся уравнению Менделеева — Клапейрона, называется идеальным газом. К определению понятия идеального газа с молекулярной точки зрения мы вернемся в начале следующей главы.

Рассмотрим смесь идеальных газов, заключенных в объеме V при температуре T . Обозначим молекулярные веса и массы газов, заполняющих объем через $\mu_1, M_1; \mu_2, M_2; \dots; \mu_n, M_n$ соответственно. Назовем теперь давление, которое оказывал бы данный газ, если бы он один занимал весь объем V , парциальным давлением этого газа.

Тогда согласно (14.12) для парциальных давлений газов имеем:

$$p_1 = \frac{M_1}{\mu_1} \cdot \frac{RT}{V}, \quad p_2 = \frac{M_2}{\mu_2} \cdot \frac{RT}{V}, \quad \dots, \quad p_n = \frac{M_n}{\mu_n} \cdot \frac{RT}{V}. \quad (14.17)$$

*) Согласно ГОСТ (см. предисловие) единицей измерения разности температур служит градус абсолютной шкалы Кельвина, называемый кельвином (К). Этой единицей наряду с градусом Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) мы и будем в дальнейшем пользоваться.

Складывая почленно равенства (14.17), найдем полное давление

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots + \frac{M_n}{\mu_n} \right) \frac{RT}{V}.$$

Отсюда

$$pV = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots + \frac{M_n}{\mu_n} \right) RT. \quad (14.18)$$

Полученная формула является математическим выражением закона Дальтона: *полное давление газа равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в смесь*. Сумма в скобках (14.18) представляет собой полное число молей всех газов, заключенных в объеме V .

В технической термодинамике и теплотехнике пользуются индивидуальными газовыми постоянными $B_i = R/\mu_i$, так что закон Дальтона принимает вид

$$pV = (M_1 B_1 + M_2 B_2 + \dots + M_n B_n) T. \quad (14.19)$$

Сравнивая (14.19) с (14.12) или (14.14), мы видим, что смесь идеальных газов также подчиняется уравнению Менделеева — Клапейрона. Произведение объема газа V на его давление p численно равно произведению полного числа молей газа $\sum_i \frac{M_i}{\mu_i}$ в этом объеме на универсальную газовую постоянную R и абсолютную температуру T .

Для одного моля газа ($M/\mu = \nu = 1$) уравнение Менделеева — Клапейрона принимает особенно простой вид:

$$pV = RT. \quad (14.20)$$

§ 15. Хаотичность молекулярного движения

Кинетическая теория идеальных газов должна объяснить свойства газов, в том числе приведенные выше газовые законы. Примем, что молекулы газа движутся согласно законам механики, изложенным в первой части этого тома. Не означает ли это, что задача о свойствах газа и его поведении в тех или иных условиях является просто задачей механики — механики большого числа частиц? Не следует ли считать, например, что все тепловые явления в газах сводятся к механическим, т. е. что возможна чисто механическая теория тепла?

Покажем, что такая точка зрения была бы ошибочной. Специфическими свойствами газов обладают системы, содержащие огромное число молекул. Так, в 1 см^3 воздуха при 0°C и атмосферном давлении содержится $2,687 \cdot 10^{19}$ молекул. Нельзя говорить о газе (в смысле применимости к нему газового уравнения состояния), если имеется в виду система, скажем, 3 или 15 молекул.