

ВЫСШЕЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

А.И.Болдырев

ФИЗИЧЕСКАЯ
И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ

А. И. БОЛДЫРЕВ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
сельскохозяйственных вузов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

Рецензент: проф. Л. А. Николаев (2-й Московский медицинский институт)

Болдырев А. И.

Б 79 Физическая и коллоидная химия: Учебник для сельскохозяйственных вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1983.—408 с., ил.

В пер.: 1 р. 10 к.

Основы химической термодинамики, термохимии, кинетики, катализа, учения о растворах, диффузии, осмосе, тургоре и плазмоллизе рассмотрены в их приложении к биологии и сельскому хозяйству. Описаны коллоидно-химические свойства белков, протоплазмы, роль свободной воды в коллоидах, свойства коллоидов почвы.

Б $\frac{1805000000-280}{001(01) - 83}$ 66 — 83

ББК 24.5/24.6
541

© Издательство «Высшая школа», 1974
© Издательство «Высшая школа», 1983, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Физическая и коллоидная химия» составлен в соответствии с программой, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР. Он рассчитан на подготовку агрономов всех специальностей, включая агрохимиков и почвоведов.

В связи с широким развитием заочного образования автор при составлении данной книги учитывал специфику самостоятельной работы студентов-заочников, которые практически не имеют возможности прослушать систематический курс лекций по данной дисциплине. Поэтому автор стремился излагать материал в наиболее доступной форме, по возможности не перегружать его математическим аппаратом, иллюстрировать теоретические положения примерами из почвоведения, агрохимии, биохимии, физиологии растений и других смежных наук. Во всех случаях автор свою главную задачу видел в раскрытии физической сущности рассматриваемых теоретических положений, в указании их практического значения и применения в различных областях того сложного биологического процесса, которым является наше технически вооруженное сельское хозяйство.

В настоящей книге изложены все основные разделы физической и коллоидной химии, знание которых необходимо студентам для более углубленного изучения в последующем специальных дисциплин, таких, как агрохимия, почвоведение, биохимия, физиология растений и т. п. Исключение составляет раздел физической химии «Строение атомов и молекул», который не включен в данную книгу, так как он подробно излагается в курсе общей химии.

Как показал опыт предыдущего издания, книга широко использовалась не только для агрономических и агрохимических специальностей сельскохозяйственных институтов, но и для родственных им специальностей других

высших учебных заведений, программа которых не очень отличается от изложенного курса. В частности, данное учебное пособие оказалось вполне пригодным для студентов биолого-химических факультетов педагогических институтов.

Во втором издании (первое вышло в 1974 г.) автор счел целесообразным сократить объем книги, изъяв второстепенный материал. Полностью исключена глава восьмая «Физико-химические методы, применяемые в практике агрохимических и почвенных лабораторий». Серьезной переработке подверглись главы «Основы химической термодинамики и термохимии», «Электрическая проводимость растворов», «Учение о растворах», «Химическая кинетика и катализ», «Электрохимия» и др., а также главы, относящиеся к разделу «Коллоидная химия».

Автор заранее благодарен всем лицам, которые выскажут свои критические замечания по книге. Все эти замечания будут тщательно проанализированы и учтены в дальнейшей работе над книгой.

Автор приносит глубокую признательность рецензенту — проф. Л. А. Николаеву — за существенные замечания, сделанные при просмотре рукописи.

Автор

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

«Бесконечные явления, которые представляются нам в настоящее время новыми, были предметом размышлений и опытов прежних исследователей, и, с другой стороны, в старой литературе заключены бесконечные наблюдения и мысли, которые могут воскреснуть к новой жизни...»

В. Оствальд

ВВЕДЕНИЕ

Предмет физической химии и ее значение для промышленности и сельского хозяйства. Физическая химия — наука, объясняющая химические явления на основании физических принципов и законов. В настоящее время она определилась как самостоятельная отрасль науки, обладающая специфическими методами исследования. Физическая химия занимается многосторонним исследованием различных химических реакций и сопутствующих им физических процессов. Как пограничная наука, она изучает объект с нескольких сторон, учитывая диалектический характер взаимосвязи и взаимодействия сложных явлений материального мира.

Химические реакции тесно связаны с такими физическими процессами, как электрические явления, теплопередача, поглощение или излучение электромагнитных колебаний. Например, химические реакции, протекающие в гальванических элементах и аккумуляторах, являются причиной возникновения электрического тока. Многие химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты, а возникновение других реакций обусловлено действием света. Так, поглощение солнечного света зелеными растениями вызывает сложные реакции фотосинтеза, в результате которых из двуокиси углерода и воды образуются различные органические соединения. Таким образом, физическая химия решает наиболее общие вопросы химии, опираясь на физические законы и методы исследования.

Физическая химия включает несколько основных разделов.

Строение вещества. Этот раздел физической химии изучает связь между строением веществ и их физическими и химическими свойствами, а также агрегатные состояния веществ. Благодаря до-

стижениям физики и квантовой механики при изучении атомов и молекул в этой области в последние годы наблюдаются значительные успехи. Применение в экспериментальных работах новейших методов молекулярной спектроскопии (включая радиоспектроскопию), а также рентгеноструктурного, электроннографического, электронномикроскопического и других методов исследования дало возможность получить новые данные о строении атомов и молекул, о природе сил, действующих между ними.

В учении об агрегатных состояниях рассматриваются вопросы взаимодействия молекул и важнейшие свойства веществ в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях. Это учение получило свое развитие на базе кинетической теории материи и статистической физики.

Химическая термодинамика. На основе законов термодинамики осуществляются энергетические расчеты химических реакций и химического равновесия, а также определяется возможность и направление самопроизвольного течения того или иного химического процесса. Химическая термодинамика изучает фазовые переходы (растворение, испарение, кристаллизацию и др.), адсорбцию и т. п. Важным разделом химической термодинамики является термохимия, которая изучает тепловые эффекты химических реакций. Этот раздел физической химии имеет большое значение в народном хозяйстве, особенно в области промышленного синтеза.

Учение о растворах. В этом разделе изучаются молекулярные структуры растворов, различные их свойства, процессы образования растворов и особенности протекающих в них реакций, а также вопросы растворимости.

Электрохимия. Рассматривает важнейшие процессы взаимного превращения электрической и химической форм движения материи, а также свойства и строение растворов электролитов, процессы электролиза, работу гальванических элементов, электрохимическую коррозию металлов, электросинтез веществ и др. В настоящее время электрохимические методы исследования и анализа приобретают все большее значение в практике заводских, агрохимических, почвенных и других лабораторий.

Химическая кинетика. Она изучает скорости химических реакций и их зависимости от температуры, давления, концентрации, среды, перемешивания и т. д., а также вопросы катализа гомогенных и гетерогенных химических реакций и способы, позволяющие регулировать и направлять течение различных химических процессов и выход продуктов реакции. В этом разделе физической химии рассматривается также механизм действия биологических катализаторов — ферментов.

Фотохимия. Фотохимия изучает процессы воздействия электромагнитных излучений на ход химических превращений. Важными фотохимическими реакциями являются фотосинтез, люминесценция, фотографические и многие другие процессы. Фотохимия тесно связана с учением о строении молекул, а также с химической кинетикой.

Таковы основные разделы физической химии. Приведенное деление условно, поскольку каждый физико-химический процесс не только многогранен, но и тесно связан с целым рядом других явлений. Марксистско-ленинский диалектический метод учит, что любое явление материального мира необходимо рассматривать в его тесной и неразрывной связи с окружающими явлениями. Этим объясняется и возникновение физической химии и тесная взаимосвязь различных ее разделов.

Необходимо учесть, что всякое реальное движение материи сложно и едино, а разделение его на отдельные формы движения условно и относительно. В силу этого границы между основными разделами физической химии также приблизительны и условны.

Перечисленные разделы не охватывают всех областей физической химии. В последние годы в самостоятельные разделы выделены магнетохимия, радиационная химия, физико-химия высокомолекулярных соединений и др.

Физическая химия не только всесторонне изучает и обобщает материал по различным разделам химии, она объединяет его, анализирует и выводит общие закономерности развития вечно движущейся материи. В этом заключается общенаучное значение физической химии. Законы, открываемые ею, широко используются общей химией, биологией, геологией, агрохимией, почвоведением и многими прикладными науками.

Велико значение физической химии и методов ее исследования в развитии химической технологии. Знание физической химии дает инженеру возможность не только глубоко понять сущность химического процесса, лежащего в основе производства, но и сознательно выбирать и регулировать условия, наиболее благоприятные для проведения нужных процессов. Физическая химия позволяет предвидеть направление химической реакции, а также рассчитать теоретически выход ее продуктов.

Физическая химия как наука призвана сыграть в выполнении Продовольственной программы СССР и в решении проблемы химизации сельского хозяйства одну из первостепенных ролей. Производство новых и высокоэффективных удобрений, разработка и внедрение химических способов борьбы с вредителями и болезнями растений, улучшение водно-физических свойств почвы — эти вопросы могут быть успешно решены лишь на основе знания физической химии. Это убедительно доказали работы советских агрохимиков К. К. Гедройца и Д. Н. Прянишникова. На основании их обширных и разносторонних исследований с применением методов физической химии было создано учение о почвенном поглощающем комплексе, которое получило широкое признание в нашей стране и за рубежом.

В настоящее время все большее распространение получают такие физико-химические методы исследования, как термический, рентгенографический, электронномикроскопический, инфракрасно-спектроскопический и многие другие, с помощью которых были получены весьма ценные данные о природе и строении почвенного

поглощающего комплекса. Методы электрической проводимости, потенциометрии, криоскопии, фотометрии, эмиссионного анализа и другие также широко применяются в решении основных проблем агрономии.

Изучение с помощью физической химии фотохимических реакций позволяет глубже вникать в сущность сложных процессов фотосинтеза.

Как известно, из всей солнечной энергии, доходящей до поверхности Земли, энергия, усваиваемая в процессе фотосинтеза всей растительностью земного шара, составляет в среднем только 0,3%. Культурные растения используют солнечную энергию полнее, чем дикие. Используемая ими доля солнечной энергии составляет примерно 0,5—1,5%, а для таких культур, как рис, соевые бобы, сахарная свекла, сахарный тростник, кукуруза и некоторых других, 4—5% от общего количества солнечной энергии, попадающей на посевы за вегетационный период. Есть основание считать, что полное раскрытие наукой механизма процесса фотосинтеза и овладение управлением им даст возможность повысить коэффициент использования солнечной энергии растениями в два-три раза и более.

Такие дисциплины, как агрохимия, почвоведение, физиология растений, микробиология, биохимия, земледелие, защита растений и многие другие, широко используют методы и основные теоретические положения физической химии.

Преподавание физической химии в сельскохозяйственных высших учебных заведениях имеет свою специфику. Основной задачей курса является изучение теоретических основ этой науки, знакомство с физико-химическими методами исследования с целью их применения в решении основных вопросов сельского хозяйства.

Роль русских и советских ученых в развитии физической химии.

Основателем физической химии является великий русский ученый М. В. Ломоносов (1711—1765). Ему принадлежит сам термин «физическая химия»; определение задач этой науки было дано им еще в 1752 г., когда он приступил к чтению систематического курса физической химии для студентов Академии наук. Ломоносовым было написано первое учебное пособие «Введение в истинную физическую химию», а также составлена программа экспериментальных работ — «Опыт физической химии» (1754).

Задачи, которые должна решать физическая химия, Ломоносов сформулировал следующим образом: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Это определение очень близко к современному.

Ломоносов выдвинул и обосновал целый ряд положений, которые легли в основу физической химии. Им впервые был открыт закон сохранения материи и движения — один из величайших законов природы.

Ломоносов создал стройную кинетическую теорию материи и объяснил теплоту как проявление движения молекул. Он первым указал на невозможность перехода теплоты от холодного тела к горячему и тем самым вплотную подошел к формулировке второго закона термодинамики. Ломоносов впервые ввел в науку представление о молекулах и установил четкое различие между молекулами и атомами. Он объяснил природу газового состояния, высказал мысль о существовании абсолютного нуля температуры, дал правильное толкование процесса растворения как проявления взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, выполнил целый ряд обстоятельных работ по изучению растворов.

Русский ученый Г. И. Гесс (1802—1850), профессор Горного института в Петербурге, впервые сформулировал основной закон термохимии «о постоянстве сумм тепла» при химических реакциях. Этот закон, впоследствии названный его именем, следует рассматривать как одно из выражений открытого позднее первого закона термодинамики применительно к химическим реакциям.

Большая заслуга в развитии физической химии принадлежит русскому ученому Н. Н. Бекетову (1826—1911), который с 1865 г. возобновил после Ломоносова чтение курса физической химии; он впервые (1865) дал частную формулировку закона действующих масс. Ему принадлежат работы по изучению восстанавливающей способности одних металлов по отношению к другим.

Первый в мире учебник по физической химии также был создан в России Н. Н. Любавиным (1845—1918).

Ценный вклад в развитие представлений о строении вещества внес основоположник теории химического строения органических соединений А. М. Бутлеров (1828—1886).

Для развития химической науки вообще и для физической химии в частности огромное значение имело открытие Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона химических элементов (1869), впоследствии названного его именем. Этот закон позволил на основании знания химических свойств одних элементов предвидеть свойства других. Оценивая это открытие Д. И. Менделеева, Ф. Энгельс писал: «Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Леверье, вычислившего орбиту еще не известной планеты — Нептуна»*. Менделеев является также автором гидратной теории растворов, на которой основаны современные исследования в области растворов.

Большое значение для развития сельского хозяйства в России имели труды Д. И. Менделеева в области агрохимии. Он впервые поставил задачу широкого использования химии для подъема отечественного сельского хозяйства. Если бы Менделеев не открыл и не разработал периодический закон химических элементов, его имя вошло бы в историю науки и народного хозяйства благодаря фундаментальным трудам в области сельского хозяйства, особенно в области удобрений.

Известный русский ученый К. А. Тимирязев проходил сельскохозяйственную практику под руководством Д. И. Менделеева, а Д. Н. Прянишников был учеником и последователем К. А. Тимирязева. Благодаря такой преемственности возникло целое направление в отечественной агрохимии, которое сыграло выдающуюся роль в широком творческом проникновении химии в сельское хозяйство, в его всесторонней химизации (выражение Д. Н. Прянишникова).

Большое значение для развития физической химии имели работы И. А. Каблукова (1857—1942), который, исходя из гидратной теории Д. И. Менделеева, установил явление гидратации ионов электролитов в водных растворах и сущность химического взаимодействия в процессах электролитической диссоциации (1891). Им впервые были выполнены работы по исследованию поведения электролитов в неводных растворах. Каблуков организовал первую кафедру физической химии в сельскохозяйственном вузе и начал читать систематический курс физической химии будущим агрономам.

После Великой Октябрьской социалистической революции физическая химия в нашей стране стала развиваться особенно бурно.

Работы Н. С. Курнакова — создателя физико-химического анализа, Н. Д. Зелинского — основателя научной школы органического катализа, Н. А. Шилова, В. А. Кистяковского, Н. А. Изгарышева, а также других ученых заложили прочный фундамент в развитии физической химии. Крупный вклад в развитие физической химии внесли исследования Н. Н. Семенова, разработавшего теорию цепных разветвленных реакций, П. А. Ребиндера, А. Н. Фрумкина, М. М. Дубинина и других советских ученых, охватывающие область поверхностных и капиллярных явлений. В развитии коллоидной химии большое значение имеют исследования В. А. Каргина, С. М. Липатова, М. М. Дубинина, А. В. Думанского и Н. П. Пескова. Огромное практическое значение для повышения плодородия почв имели исследования К. К. Гедройца — создателя учения о почвенном коллоидно-химическом комплексе, а также Д. Н. Прянишникова, основателя советской школы агрохимиков.

* Энгельс Ф. Диалектика природы. М., Политиздат, 1964, с. 49.

ГЛАВА I

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТРЕХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

«Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ошупом. И сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут».

М. В. Ломоносов

§ 1. Агрегатное состояние вещества. Понятие о плазме

В зависимости от внешних условий (температуры и давления) почти каждое вещество может находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии. Это — *агрегатные состояния* вещества. Агрегатное состояние обусловлено различиями в характере теплового движения молекул (атомов) вещества и в их взаимодействии. Переходы между агрегатными состояниями вещества сопровождаются скачкообразными изменениями свободной энергии, энтропии, плотности и других основных физических свойств.

В газообразном состоянии вещество обладает способностью расширяться и стремится занять весь предоставленный ему объем. Его молекулы почти не взаимодействуют, так как находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга. При повышении давления газы легко изменяют свой объем.

Жидкость принимает форму заключающего ее сосуда, но сохраняет постоянным свой объем. В жидкостях молекулы находятся значительно ближе друг к другу, а силы межмолекулярных взаимодействий больше, чем в газах. Однако молекулы жидкостей, как и газов, не закреплены в определенных точках пространства и находятся в хаотическом поступательном движении. Их тепловое движение представляет собой сочетание малых колебаний около положений равновесия и частых перескоков из одного положения равновесия в другое. Этим и объясняются свойственные жидкому состоянию подвижность и текучесть. При повышении давления жидкости лишь незначительно изменяют свой объем, поскольку этому препятствуют силы электростатического отталкивания молекул, увеличивающиеся при их сближении. Поэтому жидкости практически несжимаемы.

Твердое вещество имеет собственную форму и объем. Силы притяжения между молекулами в твердых телах уравниваются силами отталкивания. Этим, например, объясняется геометрически правильное расположение частиц кристалла в определенных точках пространства, образующих пространственную кристаллическую решетку. Частицы твердого тела в кристаллическом состоянии утрачивают свободу поступательного движения и испытывают только колебательные движения в узлах кристаллической решетки.

Твердое вещество может находиться в кристаллическом и аморфном состоянии. Для того чтобы нагляднее представить себе различия между кристаллическими и аморфными веществами, а также между твердыми телами и жидкостями, рассмотрим более подробно вопрос об упорядоченности во взаимном расположении атомов или молекул в них. Упорядоченность, которая проявляется на расстояниях, сравнимых с межатомными, является упорядоченностью *ближнего порядка*, а упорядоченность, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях, — *дальнего порядка*. Как известно, в газах (точнее, в идеальных газах) расположение молекул в какой-либо точке пространства не зависит от расположения других молекул, т. е. в них отсутствует дальний и ближний порядок. Что же касается жидкостей и аморфных тел, то в них уже существует ближний порядок, характеризующийся некоторой закономерностью в расположении соседних атомов. Дальний порядок в жидкостях и аморфных телах отсутствует, так как на больших расстояниях этот порядок «размывается» и постепенно переходит в «беспорядок».

В твердых кристаллических телах атомы (или молекулы) расположены правильными рядами, сетками (пространственными решетками) и для сколь угодно удаленных атомов повторяется правильное чередование их на одних и тех же расстояниях друг относительно друга. Другими словами, в твердых кристаллических телах существует не только ближний, но и дальний порядок во взаимном расположении атомов или молекул. Характерными признаками дальнего порядка являются: симметрия и закономерность в расположении частиц, повторяющаяся на любом расстоянии от данного атома.

Следует отметить, что дальний и ближний порядок существует не только во взаимном расположении молекул или атомов, но и в ориентации их. По этому признаку отличают *координационный порядок* от *ориентационного порядка*, характерного для некоторых жидкостей и твердых тел.

Между хаотическим движением молекул газа и жидкостей, с одной стороны, и строгим порядком, свойственным кристаллическим твердым телам, с другой — имеются и промежуточные состояния. Существуют так называемые жидко-кристаллические вещества, которые обладают свойствами жидкости (текучесть) и некоторыми свойствами твердых кристаллов (анизотропией свойств). Жидкие кристаллы образуют вещества, молекулы которых имеют форму палочек или вытянутых пластинок. Взаимное расположение молекул в жидких кристаллах является промежуточным между твердыми кристаллами, где существует трехмерный координационный дальний порядок (упорядоченность в расположении центров тяжести молекул) и ориентационный дальний порядок (упорядоченность в ориентации молекул), и аморфными жидкостями, в которых дальний порядок полностью отсутствует.

Не все вещества могут находиться во всех трех агрегатных состояниях. Для некоторых веществ возможны только одно или два агрегатных состояния. Так, карбонат кальция CaCO_3 практически невозможно получить ни в жидком, ни в газообразном состояниях, поскольку при нагревании он разлагается на нелетучую окись кальция и газообразную двуокись углерода. Другие вещества при определенных условиях могут находиться одновременно в двух или даже трех агрегатных состояниях. Так, вода при давлении $6,14 \cdot 10^2$ Па и температуре 273,1675 К находится в устойчивом равновесии в трех состояниях: твердом (лед), жидком (жидкая вода) и газообразном (водяной пар).

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется *парообразованием*, из твердого в газообразное — *сублимацией* и из твердого в жидкое — *плавлением*. Обратные процессы перехода соответственно носят название *сжижения*, *десублимации* и *отвердевания*. Все эти процессы, как правило, сопровождаются

выделением теплоты (теплоты парообразования, сублимации, плавления и т. д.).

Постепенно изменяя внешние условия (температуру и давление), можно осуществлять переход из одного агрегатного состояния в другое. С изменением температуры и давления постепенно изменяются расстояния между частицами в веществе, таким образом изменяется количественная сторона, а на определенном этапе в результате скачка вещество приобретает новое качество, т. е. переходит в новое агрегатное состояние. Агрегатные состояния, по выражению Энгельса, — узловые точки, где количественное изменение переходит в качественное.

Кроме перечисленных выше трех состояний вещество может находиться в четвертом агрегатном состоянии — *плазменном*, которое открыто сравнительно недавно. Состояние плазмы возникает в том случае, если на вещество в газообразном состоянии действуют такие сильные ионизирующие факторы, как сверхвысокие температуры (в несколько миллионов градусов), мощные электрические разряды или электромагнитные излучения. При этом происходит разрушение молекул и атомов вещества и превращение его в смесь, состоящую из положительно заряженных ядер и электронов, движущихся с колоссальными скоростями. По этой причине плазму иногда называют электронно-ядерным газом.

Различают два вида плазмы: изотермическую и газоразрядную.

Изотермическая плазма получается при высоких температурах, под влиянием которых имеет место термическая диссоциация атомов вещества, и может существовать неограниченно долго. Такой вид плазмы представляет собой вещество звезд, а также шаровых молний. Ионосфера Земли — это также особая разновидность плазмы; однако в данном случае ионизация происходит под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца.

Изотермическая плазма играет исключительно важную роль в космических процессах. Три других агрегатных состояния вещества в космическом пространстве являются исключением.

Газоразрядная плазма образуется при электрическом разряде и поэтому устойчива только при наличии электрического поля. Как только прекращается действие внешнего поля, газоразрядная плазма вследствие образования нейтральных атомов из ионов и электронов исчезает в течение 10^{-5} — 10^{-4} с.

Одним из замечательных свойств плазмы является ее высокая электрическая проводимость. Чем выше температура плазмы, тем выше ее проводимость. В силу этого через плазму можно пропускать токи в сотни тысяч и миллионы ампер.

При пропускании через плазму таких токов можно поднять ее температуру до десятков и даже сотен миллионов градусов, а давление — до десятка гигапаскалей. Подобные условия, как известно, близки к проведению *термоядерных реакций синтеза*, при которых можно получать колоссальные количества энергии.

Как известно, энергия выделяется не только при делении ядер, но и при их синтезе, т. е. при слиянии более легких ядер в более тяжелые. Задача в этом случае состоит в том, чтобы, преодолев электрическое отталкивание, сблизить легкие ядра на достаточно малые расстояния, где между ними начинают действовать ядерные силы притяжения. Так, например, если бы можно было заставить два протона и два нейтрона объединиться в ядро атома гелия, то при этом выделилась бы огромная энергия. С помощью нагрева до высоких температур в результате обычных столкновений ядра могут сблизиться на столь малые расстояния, что ядерные силы вступят в действие и произойдет синтез. Начавшись, процесс синтеза, как показывают расчеты, может дать такое количество теплоты, которое нужно для поддержания высокой температуры, необходимой для дальнейших слияний ядер, т. е. процесс будет идти непрерывно. При этом получается такой мощный источник тепловой энергии, что ее количество можно контролировать только количеством необходимого материала. В этом и состоит сущность проведения управляемой термоядерной реакции синтеза.

Однако следует отметить, что проблема использования синтеза ядер в мирных целях, например для производства электрической энергии, еще не совсем решена. Дело в том, что газ должен быть раскален примерно до температуры $50\,000\,000\text{ K}$, чтобы реакция синтеза ядер началась. При такой температуре любая твердая оболочка, соприкоснувшись с раскаленным газом, обратится в пар. Кроме того, при синтезе выделяется теплота и температура еще более повышается. Вот почему единственной возможностью удерживать реагирующие вещества в определенном объеме является, как уже отмечалось, электромагнитное поле, получаемое при пропускании через газ тока достаточно большой силы.

При прохождении через плазму электрический ток создает сильное магнитное поле, которое сжимает поток электронов и ионов в *плазменный шнур*. Этим достигается тепловая изоляция плазмы от стенок сосуда. С увеличением силы тока электромагнитное сжатие плазмы проявляется сильнее. В этом заключается сущность так называемого *пинч-эффекта*. Как показали исследования, пинч-эффект и силы, создаваемые внешними магнитными полями, меняющимися по определенному закону, можно с успехом использовать для удержания плазмы в «магнитной бутылке», где происходит реакция синтеза.

ГАЗООБРАЗНОЕ (ПАРООБРАЗНОЕ) СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

§ 2. Основные газовые законы

Сила взаимодействия между молекулами, как известно, зависит от расстояния между ними. Силы межмолекулярного взаимодействия (так называемые силы когезии) за пределами расстояния, большего 10^{-7} см от центра молекулы, настолько ослабевают, что ими можно пренебречь.

Средней кинетической энергии теплового движения молекул газа вполне достаточно, чтобы преодолеть силы когезии (силы межмолекулярного взаимодействия). При столкновении молекул друг с другом, когда одна молекула попадает в силовое поле притяжения другой молекулы, между ними возникает мгновенное когезионное взаимодействие. Однако из-за больших скоростей молекулы не могут сколько-нибудь длительно удерживаться друг возле друга и быстро разлетаются в разные стороны до следующего соударения с другими молекулами и т. д. Число этих соударений в 1 с для одной молекулы равно 10^9 . Вот почему газ путем почти беспрепятственной диффузии может равномерно распределяться по всему объему, который ему предоставлен (*текучесть* газа).

Чем больше давление, тем больше число столкновений молекул газа в 1 с, а следовательно, и суммарные мгновенные когезионные взаимодействия между ними оказывают большее влияние на свойства данного газа. И наоборот, в состоянии сильного разрежения размеры молекул по сравнению с межмолекулярными расстояниями и силы взаимодействия между молекулами ничтожны.

В силу хаотического движения молекул газа концентрация их в любой части занимаемого газом пространства одинакова, как и плотность его во всей массе.

Однако это справедливо лишь в том случае, если речь идет о средней плотности газа в макрообъеме. В микрообъеме же вследствие хаотичности молекулярного движения могут происходить значительные отклонения от средней плотности. Это явление называется *флуктуацией* (лат. fluctuatio — колебание). Флуктуационные отклонения плотности тем больше, чем меньше микрообъем. В отдельных случаях они могут достигать 20% и более по сравнению со средней плотностью газа во всей его массе.

Газы широко распространены в природе и используются в различных отраслях народного хозяйства в качестве топлива, теплоносителей, сырья для химической промышленности, рабочего тела для выполнения механической работы (газовые турбины) и во многих других случаях. Отсюда вытекает необходимость знания законов, которым подчиняются газы.

Основные газовые законы выведены для идеального газа. *Идеальным* называется газ, находящийся в таком состоянии, при котором можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия и собственным объемом его молекул.

Свойства идеального газа, таким образом, определяются температурой и давлением, при которых газ находится в данный момент.

Газы, реально существующие в природе (реальные газы), в большей или меньшей степени отступают от газовых законов.

Закон Бойля — Мариотта. *Объем данной массы газа (V) при постоянной температуре изменяется обратно пропорционально давлению (p), под которым газ находится:*

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad (I, I)$$

или $p_1V_1 = p_2V_2$. Аналогичное равенство можно написать и для других значений p и V :

$$p_1V_1 = p_2V_2 = p_3V_3 = p_4V_4 = \text{const.}$$

Отбросив индексы, получим

$$pV = \text{const} \quad (1,2)$$

при условии, что $t = \text{const.}$

Таким образом, *произведение объема газа на его давление при постоянной температуре есть величина постоянная*. Величина константы в уравнении (1,2) зависит от природы газа, его количества и температуры, но не зависит от изменения объема или изменения давления.

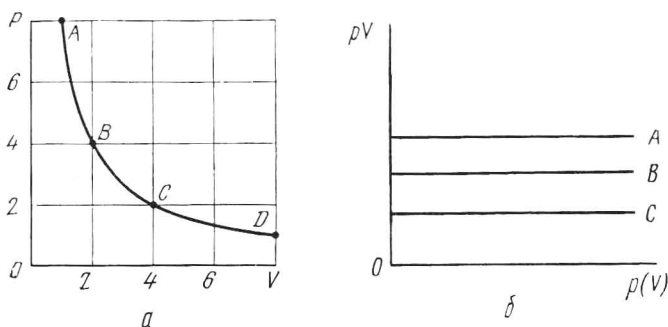


Рис. 1. Изотермы идеального газа в системе координат:
а — $p - V$; б — $pV - p(V)$

Графическое изображение закона Бойля — Мариотта приведено на рис. 1. Кривая на рис. 1, а представляет собой равнобочную гиперболу, асимптотически приближающуюся к осям координат. Для любой ее точки произведения значений абсциссы и ординаты равны. Для точек А, В, С и D эти произведения выражаются равными площадями соответствующих прямоугольников. Графическое изображение закона Бойля — Мариотта в системе координат $pV - p(V)$ (рис. 1, б) представляет собой ряд прямых линий А, В, С и т. д., параллельных оси абсцисс. Отсюда следует, что для данной температуры произведение pV постоянно и не зависит от изменений давления (или объема) газа.

Линии, выражающие зависимость изменения объема от давления при постоянной температуре, носят название изотерм. Прямые, характеризующие зависимость произведения pV от p (или V) при постоянной температуре, также являются изотермами.

Из закона Бойля — Мариотта вытекает следующее: *концентрация и плотность данной массы газа изменяются при постоянной температуре прямо пропорционально изменению давления и обратно пропорционально изменению объема*.

Таким образом, исходя из уравнения (I,1) можно записать:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (I,3)$$

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (I,4)$$

где C_1 , C_2 и d_1 , d_2 — соответственно концентрации и плотности данной массы газа.

Закон Гей-Люссака. При нагревании данной массы газа на 1 К при постоянном давлении объем его увеличивается на $1/273,16$ часть того объема, каким обладал бы газ при 273,16 К и при том же давлении. Так, если объем газа при 273,16 К был V_0 , при нагревании газа на ΔT градусов стал V_T , а прирост объема ΔV , то

$$V_T = V_0 + \Delta V = V_0 + V_0 \frac{1}{273,16} \Delta T$$

или

$$V_T = V_0 \left(1 + \frac{\Delta T}{273,16} \right). \quad (I,5)$$

В этом уравнении величина $1/273,16 = \alpha$ носит название *коэффициента термического расширения*. Этот коэффициент не зависит от природы идеального газа, его давления, объема и температуры. Таким образом,

$$V_T = V_0 (1 + \alpha \Delta T) \text{ при } p = \text{const.} \quad (I,6)$$

Если объем газа остается постоянным, то по такому же закону растет и давление:

$$p_T = p_0 (1 + \alpha \Delta T) \text{ при } V = \text{const.} \quad (I,7)$$

В этом случае величина α , равная $1/273,16$, называется *термическим коэффициентом упругости газа*.

Математическую зависимость, выражающую закон Гей-Люссака, можно значительно упростить, если в уравнение (I,5) вместо ΔT ввести T .

Учитывая, что

$$\Delta T = T - 273,16, \quad (I,8)$$

преобразуем уравнение (I,5) следующим образом:

$$V_T = V_0 \left(1 + \frac{T - 273,16}{273,16} \right) = \frac{V_0}{273,16} T.$$

Отбросив индексы и объединив постоянные величины в одну константу, получим $V = \text{const } T$ при $p = \text{const}$. Аналогично можно преобразовать и уравнение (I,7), получив $p = \text{const } T$ при $V = \text{const}$.

На основании приведенных уравнений можно сделать вывод: *объем и давление изменяются прямо пропорционально изменению термодинамической температуры газа:*

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (I,9)$$