Глава XI

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

§ 11.1. Основное уравнение кинетической теории газов

1. В этой главе мы продолжим изучение свойств идеальных газов и закономерностей происходящих в них процессов. Однако теперь мы будем пользоваться не термодинамическим, а статистическим методом исследования. Для этого прежде всего нужно выбрать определенную модель идеального газа, которая бы удовлетворительно описывала молекулярное строение газа и особенности теплового движения молекул идеального газа.

В § 9.2 мы уже говорили, что идеальный газ можно рассматривать как совокупность хаотически движущихся абсолютно упругих молекул-шариков, имеющих пренебрежимо малый собственный объем и не взаимодействующих друг с другом на расстоянии. Молекулы непрерывно сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда, производя на них давление. Таким образом, давление газа на стенки сосуда является одним из непосредственных макроскопических проявлений теплового движения молекул газа.

2. Одна из основных задач кинетической теории газов заключается в расчете давления идеального газа на основе молекулярно-кинетических представлений. Молекулы газа сталкиваются друг с другом в процессе их теплового движения значительно чаще, чем со стенками сосуда, в котором находится газ (см. § 9.2). Однако, как показал Д. К. Максвелл, в случае и д е а л ь н о г о газа взаимные столкновения молекул не влияют на величину давления газа на стенки сосуда. Поэтому в дальнейшем мы будем предполагать при расчете давления газа, что молекулы вообще не испытывают никаких взаимных столкновений и изменяют скорость своего движения только при соударениях со стенками сосуда. Это допущение позволяет сильно упростить решение задачи и в то же время не отражается на окончательном результате.

Предположим, что газ заключен в сосуд кубической формы с ребром, равным l (рис. 11.1). Направим оси прямоугольной системы координат X, Y, Z вдоль ребер куба. Обозначим через $\mathbf{u}_i$ вектор скорости произвольной молекулы газа, имеющей массу m_i. Вектор $\mathbf{u}_i$ можно разложить на три составляющие вдоль координатных осей (рис. 11.2):

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{u}_{ix} + \mathbf{u}_{iy} + \mathbf{u}_{iz}.$$

При абсолютно упругом ударе молекулы о грань куба $ABCD$ составляющие $\mathbf{u}_{iy}$ и $\mathbf{u}_{iz}$ ее скорости не изменяются, а составляющая $\mathbf{u}_{ix}$ меняет свое направление на противоположное и становится равной $-\mathbf{u}_{ix}$. Полное изменение импульса молекулы при ударе равно

$$\Delta(m_i \mathbf{u}_i) = -2m_i \mathbf{u}_{ix}$$

По второму закону Ньютона $\Delta(m_i\mathbf{u}_i)$ равно импульсу силы — $\mathbf{f}_i$, действующей на молекулу со стороны стенки за время удара δt_i:

$$-\mathbf{f}_i\cdot\delta t_i = -2m_i\mathbf{u}_{ix}.$$

Таким образом, сила, действующая со стороны молекулы на стенку,

$$\mathbf{f}_i = 2\frac{m_i\mathbf{u}_{ix}}{\delta t_i},\quad \text{или}\quad f_i = 2\frac{m_i|\mathbf{u}_{ix}|}{\delta t_i}.$$

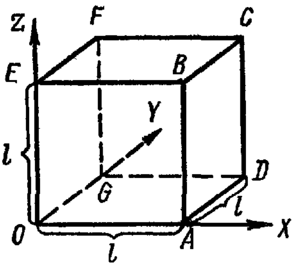

Рис 11.1.

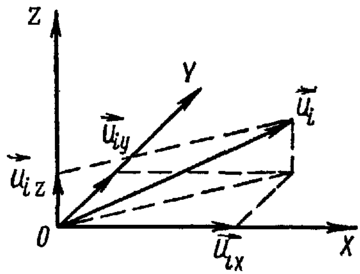

Рис. 11.2

Вектор $\mathbf{u}_{ix}$, а следовательно, и сила $\mathbf{f}_i$, перпендикулярны к стенке $ABCD$.

Продолжительность удара δt_i неизвестна. Поэтому заменим кратковременно действующую ударную силу $\mathbf{f}_i$ «эквивалентной» ей средней силой $\langle\mathbf{f}_i\rangle$ таким образом, чтобы импульс силы $\langle\mathbf{f}_i\rangle$ за время Δt_i между двумя последовательными ударами молекулы m_i о стенку $ABCD$ равнялся импульсу ударной силы $\mathbf{f}_i$:

$$\langle f_i\rangle\,\Delta t_i = f_i\cdot\delta t_i = 2m_i|\mathbf{u}_{ix}|.$$

Составляющая $\mathbf{u}_{ix}$ скорости молекулы изменяет свое направление только при столкновениях со стенками $ABCD$ и $OEFG$. Поэтому молекула, отразившаяся от стенки $ABCD$, может вновь к ней вернуться только после предварительного отражения от стенки $OEFG$. Следовательно, время Δt_i, равно

$$\Delta t_i = \frac{2l}{|\mathbf{u}_{ix}|}$$

и

$$\langle f_i\rangle = \frac{2m_i|\mathbf{u}_{ix}|}{\Delta t_i} = \frac{m_i\,\mathbf{u}_{ix}^2}{l}.$$

Средняя сила $\langle F_x\rangle$, действующая на грань куба $ABCD$ со стороны всех n молекул газа, заключенных в сосуде, равна сумме сил $\langle f_i\rangle$:

$$\langle F_x\rangle = \sum_{i=1}^{n}\langle f_i\rangle = \sum_{i=1}^{n}\frac{m_i u_{ix}^2}{l}.$$

Давление p_x, производимое газом на стенку $ABCD$, равно отношению силы $\langle F_x \rangle$ к площади поверхности стенки:

$$p_x = \frac{\langle F_x \rangle}{l^2} = \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^{n} m_i u_{ix}^2. \tag{11.1}$$

Путем аналогичных рассуждений можно получить следующие выражения для давления газа на стенки $CDGF$ (p_y) и $BCFE$ (p_z):

$$\left.\begin{aligned} p_y &= \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^{n} m_i u_{iy}^2, \\ p_z &= \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^{n} m_i u_{iz}^2. \end{aligned}\right\} \tag{11.1$'$}$$

Движение молекул газа в сосуде совершенно хаотично, т. е. ни одно из направлений их движения не обладает каким-либо преимуществом перед остальными. Следовательно, давление газа p на все стенки сосуда должно быть одинаковым:

$$p = p_x = p_y = p_z.$$

Из уравнения (11.1) и (11.1′) получаем, что

$$\sum_{i=1}^{n} m_i u_{ix}^2 = \sum_{i=1}^{n} m_i u_{iy}^2 = \sum_{i=1}^{n} m_i u_{iz}^2.$$

С другой стороны,

$$m_i (u_{ix}^2 + u_{iy}^2 + u_{iz}^2) = m_i u_i^2$$

и

$$\sum_{i=1}^{n} m_i u_{ix}^2 + \sum_{i=1}^{n} m_i u_{iy}^2 + \sum_{i=1}^{n} m_i u_{iz}^2 = \sum_{i=1}^{n} m_i u_i^2.,$$

Поэтому

$$\sum_{i=1}^{n} m_i u_{ix}^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{n} m_i u_i^2$$

и давление газа на стенки сосуда равно

$$p = \frac{1}{3l^3} \sum_{i=1}^{n} m_i u_i^2 = \frac{2}{3} \frac{W_к}{V},$$

где $V = l^3$ — объем сосуда, а $W_к = \sum_{i=1}^{n} \frac{m_i u_i^2}{2}$ — суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа, находящегося в сосуде. Таким образом, имеем:

$$pV = \frac{2}{3} W_{к}. \tag{11.2}$$

Выражение (11.2) называют **основным уравнением кинетической теории газов**. Из него следует, что *произведение численных значений давления идеального газа и его объема равно двум третям величины кинетической энергии поступательного движения всех его молекул.*

3. Для однородного газа массы всех молекул одинаковы ($m_i = m$), а скорости u_i различны. Поэтому

$$W_{к} = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^{n} u_i^2,$$

и становится целесообразным ввести понятие о средней квадратичной скорости.

Средней квадратичной скоростью $v_{кв}$ поступательного движения молекул газа называют корень квадратный из среднего арифметического квадратов скоростей поступательного движения всех его молекул:

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} u_i^2} \tag{11.3}$$

Если ввести эту скорость в выражение для $W_{к}$, то получим

$$W_{к} = \frac{1}{2} nmv_{кв}^2$$

Уравнение (11.2) можно записать так:

$$pV = \frac{1}{3} nmv_{кв}^2 = \frac{1}{3} Mv_{кв}^2, \tag{11.4}$$

где $M = nm$ — масса газа.

Из (11.2) и (11.4) следует, что

$$p = \frac{2}{3} W_{к_0} \tag{11.2'}$$

и

$$p = \frac{1}{3} n_0 m v_{кв}^2 = \frac{1}{3} \rho v_{кв}^2, \tag{11 4'}$$

где $W_{к_0} = \frac{W_{к}}{V}$, $n_0 = \frac{n}{V}$ — число молекул газа в единице объема и $\rho = n_0 m$ — плотность газа.

4. Для одного моля газа $M = \mu$ и уравнение (11.4) приобретает следующий вид:

$$pV_{\mu} = \frac{1}{3} \mu v_{кв}^2.$$

С другой стороны, по уравнению Менделеева—Клапейрона

$$pV_{\mu} = RT.$$

Таким образом,

$$RT = \frac{1}{3}\mu v_{\text{кв}}^2$$

и

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{3BT}. \qquad (11\ 5)$$

Поскольку $\mu = mN_A$, где m — масса одной молекулы, а N_A — число Авогадро, то из уравнения (11.5) следует, что

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \qquad (11.6)$$

где k — постоянная Больцмана.

5. Найдем выражение для средней кинетической энергии поступательного движения молекулы идеального газа:

$$\langle w_{\text{к}} \rangle = \frac{W_{\text{к}}}{n} = \frac{mv_{\text{кв}}^2}{2} = \frac{3}{2}kT \qquad (11.7)$$

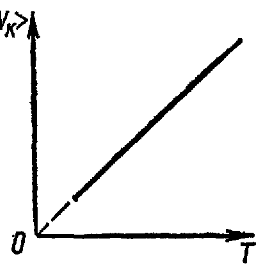

Рис. 11.3.

Следовательно, средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы идеального газа зависит только от его абсолютной температуры, $\langle w_{\text{к}} \rangle$ прямо пропорциональна T. На рис. 11.3 графически изображена зависимость $\langle w_{\text{к}} \rangle$ от T. При $T = 0$ $\langle w_{\text{к}} \rangle = 0$, т. е. прекращается поступательное движение молекул газа, а следовательно, равно нулю и его давление. Таким образом, *абсолютная температура является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.* Однако в области температур, близких к абсолютному нулю, этот результат оказывается неверным. Этот вопрос мы подробнее обсудим в § 11.5.

§ 11.2. Закон распределения молекул по скоростям

1. При выводе основного уравнения кинетической теории газов мы считали, что молекулы имеют различные скорости. Опыт подтверждает это предположение. Средняя квадратичная скорость, использованная нами выше, является одной из характеристик движения в с е й с о в о к у п н о с т и молекул. Она, разумеется, не имеет смысла применительно к одной какой-либо молекуле или к небольшому числу молекул.

2. Д. К. Максвелл теоретически решил задачу о распределении молекул идеального газа по скоростям поступательного движения. Он установил закон, позволяющий определить, какое число молекул