

## Часть II

# ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

## Глава IX

### ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

#### § 9.1. Введение

1. Молекулярной физикой называют раздел физики, занимающийся изучением зависимости физических свойств и агрегатных состояний тел от их внутреннего строения, сил взаимодействия между частицами, образующими тела, и характера их движения. Таким образом, молекулярная физика неразрывно связана с теорией строения вещества. Современная наука прочно стоит на позициях атомизма. Доказано, что все тела в природе состоят из мельчайших частиц (атомов и молекул), находящихся в непрерывном хаотическом тепловом движении. Теория строения вещества, базирующаяся на этом положении, называется молекулярно-кинетической. Ее основоположником является М. В. Ломоносов, который сформулировал основные положения этой теории и применил ее к объяснению различных явлений. Так, например, во времена Ломоносова считалось, что нагревание тел связано с передачей им особого невесомого вещества — теплорода. Ломоносов был противником этой точки зрения. Он утверждал, что «теплота тел состоит во внутреннем их движении», т. е. в движении частиц этих тел. Высказывания М. В. Ломоносова о связи тепловых явлений с молекулярным движением были полностью признаны наукой лишь спустя 100 лет после работ великого естествоиспытателя.

К середине XIX столетия благодаря работам многих выдающихся ученых (Д. Джоуля, Р. Клаузиуса, позднее Д. К. Максвелла, Л. Больцмана и др.) молекулярно-кинетическая теория прочно утвердилась в науке. Это оказало огромное влияние на дальнейшее развитие физики и химии.

Непосредственным опытным подтверждением справедливости молекулярно-кинетической теории служат: процесс диффузии, броуновское движение и многие другие явления.

Молекулярно-кинетическая теория позволяет единым образом подойти к изучению разнообразных физических явлений, объясняющихся тем или иным характером движения молекул. Например, она позволяет объяснить явление теплопроводности, физическую причину расширения твердых тел при их нагревании, вычислить давление газа на стенки сосуда и т. д.

2. В газах, жидкостях и твердых телах характер движения молекул различен. Это объясняется тем, что между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания. Мы остановимся на этом вопросе

в гл. XIII, а сейчас заметим только, что чем меньше средние расстояния между молекулами, тем в большей степени сказываются силы их взаимодействия.

В разреженных газах молекулы удалены друг от друга настолько, что силы взаимодействия между ними практически отсутствуют. Молекулы газов движутся от столкновения до столкновения со стенками сосуда или между собой равномерно и прямолинейно. Это движение хаотично, т. е., в среднем, в каждом направлении в любой момент времени движется одинаковое число молекул. Характер теплового движения молекул в газе можно увидеть на модели А. Эйхенвальда. В плоском прозрачном сосуде помещено несколько десятков одинаковых шариков, изготовленных из слоновой кости. Если стенки сосуда заставить совершать колебания, то шарики будут хаотически двигаться, подобно молекулам газа. Эта же модель иллюстрирует броуновское движение. Если поместить в сосуд, помимо мелких шариков, один шарик значительно большего размера, то беспорядочные удары со стороны малых шаров заставят его совершать медленное хаотическое движение, подобное броуновскому.

В твердых кристаллических телах силы взаимодействия между частицами очень велики и поэтому молекулы не могут удалиться друг от друга на очень большие расстояния. В результате совместного влияния сил притяжения и отталкивания частицы твердых тел (молекулы, атомы или ионы) совершают колебания около некоторых средних положений, называемых узлами кристаллической решетки.

Молекулярное движение в жидкостях наиболее сложно. В нем наблюдаются черты, присущие тепловому движению частиц как в газах, так и твердых телах. Каждая молекула в течение некоторого промежутка времени колеблется около определенного положения равновесия, которое само время от времени смещается на расстояние, соизмеримое с размерами молекул. В результате молекулы внутри жидкости колеблются и медленно перемещаются. Некоторое время они находятся около определенных мест, как бы в оседлом состоянии.

3. В классической физике предполагают, что молекулы движутся в соответствии с законами ньютоновской механики. Однако число молекул в любом теле невероятно велико: при обычных давлениях и температурах в каждом кубическом метре газа содержится порядка  $10^{25}$  молекул, а в жидких и твердых телах — порядка  $10^{28}$  молекул. Поэтому практически невозможно даже написать систему дифференциальных уравнений движения такого множества молекул, так как для этого не хватило бы всей бумаги, имеющейся на земле. Тем более невозможно решить эту систему и найти вид траектории, а также закономерность движения по ней для каждой отдельной молекулы. Именно потому и говорят, что местоположение и скорость каждой молекулы изменяются во времени случайным образом.

Для изучения физических свойств макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц, используют два взаимно дополняющих друг друга метода — статистический и термодинамический. Статистический метод основан на законах теории вероятностей и мате-

матической статистики. Дело в том, что в совокупном движении огромного числа частиц, координаты и скорости которых в любой момент времени случайны, проявляются определенные (статистические) закономерности. Например, в газе молекулы определенным образом распределены по скоростям и по энергиям их теплового движения, причем средние значения этих величин однозначно связаны с температурой газа. Свойства макроскопической системы, в конечном счете, обусловлены свойствами частиц системы, особенностями их движения и средними значениями скоростей, энергий и других динамических характеристик этих частиц. Раздел теоретической физики, в котором изучают физические свойства макроскопических систем с помощью статистического метода, называют **статистической физикой**.

**4. Термодинамический метод** состоит в изучении физических свойств макроскопических систем путем анализа условий и количественных соотношений для процессов превращения энергии в рассматриваемых системах. Соответствующий раздел теоретической физики называют **термодинамикой**. Термодинамика базируется на двух экспериментально установленных законах — первом и втором законах (началах) термодинамики, а также на принципе Нернста или третьем законе (начале) термодинамики, применение которого необходимо для решения сравнительно ограниченного числа задач. С помощью законов термодинамики можно получить многие сведения о физических свойствах тел в различных условиях, не пользуясь при этом какими-либо конкретными представлениями о внутреннем строении исследуемых тел и характере движения образующих их частиц.

Рассматриваемую макроскопическую систему в термодинамике называют **термодинамической системой**. В общем случае тела, образующие систему, могут обмениваться энергией как между собой, так и с внешними телами (внешней средой).

**5. Физические величины, служащие для характеристики состояния термодинамической системы, называют термодинамическими параметрами, или параметрами состояния, системы.** В качестве параметров состояния в термодинамике используют объем, давление, температуру, концентрацию и другие величины.

**Давлением** называют физическую величину  $p$ , численно равную силе, действующей на единицу площади поверхности тела по направлению нормали к этой поверхности:

$$p = \frac{dF_n}{dS},$$

$dF_n$  — численное значение нормальной силы, действующей на малый участок поверхности тела площадью  $dS$ .

**6. Значительно более сложным и менее наглядным является параметр состояния, называемый температурой.** Прежде всего нужно подчеркнуть, что понятие температуры, строго говоря, имеет смысл только для равновесных состояний системы. Под **равновесным состоянием (состоянием термодинамического равновесия)** понимают такое состояние системы, которое не изменяется с течением времени, причем

это постоянство не связано с протеканием какого-либо процесса во внешней среде. Иначе говоря, равновесным называется состояние, в которое при неизменных внешних условиях в конце концов приходит система и дальше остается в этом состоянии сколь угодно долго. Температура всех частей системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, одинакова и тем больше, чем больше энергия системы. При соприкосновении двух тел передача энергии путем теплообмена происходит от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой.

С молекулярно-кинетической точки зрения температура равновесной системы характеризует интенсивность теплового движения атомов, молекул и других частиц, образующих систему. Например, для равновесной системы частиц, описываемых законами классической статистической физики средняя кинетическая энергия теплового движения частиц прямо пропорциональна абсолютной температуре системы (см. § 11.5) В этом смысле можно говорить, что температура характеризует степень нагретости тела.

Для измерения температуры можно использовать хорошо известный факт, что при нагревании или охлаждении тела изменяются почти все его физические свойства: длина и объем, плотность, упругие свойства, электропроводность и т. д. Изменение любого из этих свойств может служить основой для измерения температуры, если только известна, хотя бы для одного, так называемого термометрического тела, функциональная зависимость данного свойства от температуры.

Девятая генеральная конференция по мерам и весам в 1948 г. приняла для практического употребления **Международную стогоградусную температурную шкалу**. В этой шкале температура измеряется в °C (градус стогоградусной шкалы или градус Цельсия) и обозначается через  $t$ , причем принимается, что при нормальном давлении в  $1,01325 \cdot 10^5$  Па температуры плавления льда и кипения воды равны соответственно  $0^\circ \text{C}$  и  $100^\circ \text{C}$ .

В 1954 г. Десятая генеральная конференция по мерам и весам установила абсолютную термодинамическую температурную шкалу, в которой температура измеряется в кельвинах (K) и обозначается через  $T$ . Связь между абсолютной температурой  $T$  и температурой  $t$  по стогоградусной шкале имеет вид

$$T = 273,15 + t. \quad (9.1)$$

Температуру  $T = 0$  (по стогоградусной шкале —  $273,15^\circ \text{C}$ ) называют **абсолютным нулем температуры**.

7. Параметры состояния системы принято подразделять на внешние и внутренние. **Внешними параметрами системы** называют величины, зависящие от положения внешних тел и других их характеристик (например, электрических зарядов этих тел). **Внутренними параметрами системы** называют величины, зависящие не только от положения внешних тел, но также от координат и скоростей частиц, образующих рассматриваемую систему. Например, для газа объем  $V$  сосуда, в котором находится газ, — внешний параметр, так как он зависит от

положения внешних тел — стенок сосуда. Давление газа и его энергия — внутренние параметры, так как они зависят от скоростей движения и концентрации молекул газа. Если газ находится во внешнем силовом поле, например электрическом, то напряженность этого поля является внешним параметром для газа, так как она зависит от положения и величин зарядов внешних тел, создающих поле.

В отсутствие внешних полей у газа имеется единственный внешний параметр — объем  $V$ . Такого рода системы мы будем называть **простыми системами**. Примерами таких систем, помимо химически однородных газов и их смесей постоянного состава, являются также химически чистые жидкости и растворы постоянного химического состава, если только они не находятся в мелкодисперсном состоянии<sup>1</sup>.

8. В термодинамике доказывается, что не все параметры системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, независимы: *внутренние параметры равновесной системы зависят только от ее внешних параметров и температуры.*

Например, равновесное состояние простой системы полностью определяется значениями всего лишь двух параметров — температуры  $T$  и объема  $V$  (химический состав и масса  $M$  всей системы предполагаются заданными). Соответственно, давление в такой системе

$$p = f(T, V).$$

Это соотношение называют **термическим уравнением состояния**, или, короче, **уравнением состояния**, простой системы. В термодинамике уравнение состояния исследуемой системы предполагается известным из опыта. Теоретический вывод уравнения состояния может быть осуществлен только методами статистической физики. В этом, в частности, наглядно проявляется тесная взаимосвязь между термодинамическим и статистическим методами исследования в современной физике.

9. При изменении внешних параметров системы будет изменяться и состояние системы — система будет совершать **термодинамический процесс**. Термодинамический процесс называют **равновесным**, если в этом процессе система проходит через непрерывную последовательность бесконечно близких состояний ее термодинамического равновесия. Очевидно, что реальный процесс изменения состояния системы тем ближе к равновесному, чем медленнее он осуществляется. Поэтому равновесные процессы часто называют также **квазистатическими**.

## § 9.2. Законы идеальных газов

1. Простейшим объектом исследований в термодинамике и статистической физике являются идеальные газы. **Идеальным газом** называют газ, молекулы которого имеют пренебрежимо малый соб-

---

<sup>1</sup> В мелкодисперсной жидкой системе существенную роль играет поверхностное натяжение. Поэтому состояние такой системы характеризуется не только ее объемом, но также площадью поверхности, являющейся также внешним параметром системы.