если две системы находятся в тепловом контакте друг с другом, то в случае неравенства их температур они будут обмениваться теплом друг с другом; если же их температуры равны, то теплового обмена не будет.

## 1.6. Численные оценки

Мы показали, что поведение макроскопических систем становится понятным, если принять, что они состоят из молекул и атомов. Наше рассмотрение имело, однако, чисто качественный характер и его следует дополнить выяснением порядка величин, с которыми мы имеем дело. Для ориентации мы произведем оценки скорости

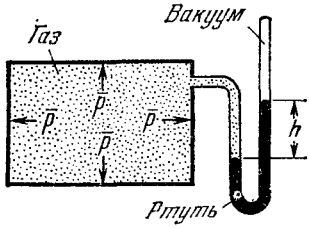


Рис. 1.33. Среднее давление газа $\bar{p}$ измеряется при помощи манометра, состоящего из U-образной трубки, наполненной ртутью. В трубке устанавливается такая высота $h$ столбика ртути, чтобы давление, оказываемое этим столбиком, уравновешивалось давлением газа.

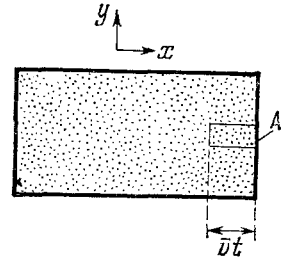


Рис. 1.34. Этот рисунок иллюстрирует столкновение молекул газа с площадкой $A$ на одной из стенок сосуда. (Ось $z$ перпендикулярна к плоскости чертежа.)

движения молекул и частоты их столкновений друг с другом. Обратимся опять к простому примеру идеального газа.

*Давление идеального газа.* Если газ находится в каком-то сосуде, то удары молекул газа о стенки сосуда (число таких ударов огромно) приводят к появлению силы, действующей на каждый элемент площади стенок. Сила, приходящаяся на единицу площади, называется *давлением* $P$ газа. Среднее давление $\bar{P}$ газа легко измерить с помощью манометра. Его также можно вычислить, если известно число молекул, и обратно, по измеренному давлению можно судить о количестве молекул. Итак, рассмотрим, как приблизительно вычислить давление идеального газа.

Пусть идеальный газ состоит из $N$ молекул, каждая из которых имеет массу $m$. Предположим, что газ находится в равновесии и что он заключен в сосуд, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда и объем $V$. Число молекул в единице объема будет равно $n \equiv N/V$ *). Боковые стороны сосуда могут быть параллельны декартовым осям координат $x$, $y$, $z$, как показано на рис. 1.34.

*) Через $n$ раньше обозначалось число молекул в одной из половин сосуда, но это не должно нас смущать. В дальнейшем число молекул в единице объема мы иногда для краткости будем называть концентрацией молекул.

Рассмотрим одну из стенок сосуда, например, правую стенку, перпендикулярную к оси $x$. Выясним сначала, сколько молекул ударяет в поверхность стенки площадью $A$ в течение короткого промежутка времени $t$. Молекулы имеют разные скорости, но так как нам достаточно приблизительного результата, мы можем считать, что все молекулы движутся с одинаковой скоростью, равной средней скорости $\bar{v}$. Поскольку молекулы движутся в разных направлениях, то в среднем можно считать, что одна треть молекул, находящихся в единице объема, движется вдоль оси $x$, одна треть — вдоль оси $y$ и еще одна треть — вдоль оси $z$. Из молекул, движущихся вдоль оси $x$, половина (или $^1/_6 n$) молекул движется в направлении $+x$ к площадке $A$, в то время как другая половина движется в противоположном направлении, $-x$. Любая молекула, имеющая скорость $\bar{v}$, направленную по оси $+x$, за время $t$ сместится вдоль этой оси на расстояние, равное $\bar{v}t$. Если такая молекула расположена на расстоянии $\bar{v}t$ от площадки $A$, то через время $t$ она ударит в нее, но если она находится на бо́льшем расстоянии от этой площадки, то за время $t$ она не успеет дойти до стенки *).

Среднее число молекул, которые ударяют в площадку $A$ за время $t$, будет определяться числом молекул, имеющих скорость, направленную вдоль оси $+x$, и содержащихся внутри цилиндра с площадью основания $A$ и высотой $\bar{v}t$. Следовательно, это число равно произведению $^1/_6 n$ (среднего числа молекул в единице объема, имеющих скорость, направленную вдоль оси $+x$) на объем цилиндра $A\bar{v}t$:

$$\left(\frac{1}{6}n\right)(A\bar{v}t).$$

Если мы разделим это выражение на $A$ и на время $t$, то получим приближенное значение величины $J_0$, показывающей, какое количество молекул ударяет в единичную площадку за единицу времени. (Эта величина называется *плотностью потока* молекул.) Таким образом,

$$\boxed{J_0 \approx \frac{1}{6}n\bar{v}.} \qquad (18)$$

Вычислим теперь среднюю силу, действующую на единичную площадку в результате ударов молекул. Когда молекула, движущаяся по направлению $+x$, ударяет в стенку, ее кинетическая энергия $^1/_2 m\bar{v}^2$ остается неизменной. (Это должно быть справедливо хотя бы в среднем, так как газ находится в состоянии равновесия.) *Величина* импульса молекулы должна также в среднем оставаться неиз-

*) Поскольку временной интервал $t$ может быть выбран достаточно малым (например, его можно сделать значительно меньшим, чем среднее время между столкновениями самих молекул), то столкновение данной молекулы с другими молекулами в течение этого интервала маловероятно и им можно пренебречь.

менной: молекула, приблизившаяся к стенке с импульсом $+m\bar{v}$ в направлении оси $+x$, отскочит от стенки, имея импульс $-m\bar{v}$, направленный вдоль оси $-x$. В результате столкновения со стенкой момент молекулы вдоль оси $+x$ изменяется на $-m\bar{v}-m\bar{v}=-2m\bar{v}$. Согласно закону сохранения импульса, в результате соударения стенка получает импульс, равный $+2m\bar{v}$ и направленный вдоль оси $+x$. Но по второму закону Ньютона средняя сила, действующая на стенку со стороны молекул газа, равна средней скорости изменения импульса, испытываемого стенкой в результате столкновения с молекулами. Поэтому среднюю силу, действующую на единичную площадку стенки (т. е. среднее давление $\bar{p}$ на стенку), можно получить простым умножением:

$$\bar{p}=\left[\begin{array}{c}\text{средний импульс } 2m\bar{v},\\ \text{переданный стенке при}\\ \text{одном столкновении с}\\ \text{молекулой}\end{array}\right]\times\left[\begin{array}{c}\text{среднее число ударов}\\ \text{молекул в единичную}\\ \text{площадку за одну}\\ \text{секунду}\end{array}\right].$$

Таким образом,

$$\bar{p}\approx(2m\bar{v})\,J_0=2m\bar{v}\left(\frac{1}{6}n\bar{v}\right),$$

или

$$\boxed{\bar{p}\approx\frac{1}{3}nm\overline{v^2}.}\qquad(19)$$

Как можно было ожидать, давление $\bar{p}$ возрастает при увеличении концентрации молекул, так как при этом увеличивается число ударов о стенку, и при увеличении скорости молекул, так как быстрые молекулы чаще взаимодействуют со стенкой и при каждом ударе передают ей бо́льший импульс.

Так как средняя кинетическая энергия молекулы приблизительно равна *)

$$\overline{\varepsilon^{(\text{к})}}\approx\frac{1}{2}m\overline{v^2},\qquad(20)$$

то соотношение (19) может быть переписано в виде

$$\bar{p}\approx\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon^{(\text{к})}}.\qquad(21)$$

Заметим, что как выражение (19), так и выражение (21) зависят только от концентрации молекул и не зависят от их природы. Поэтому эти выражения справедливы для любых молекул, например, молекул He, Ne, $O_2$, $N_2$ или $CH_4$. Таким образом, среднее давление идеального газа, заключенного в сосуде с фиксирован-

*) Мы пренебрегаем здесь различием между $\overline{v^2}$, средним квадрата, и $\bar{v}^2$, квадратом среднего.

ным объемом, однозначно определяет среднее значение кинетической энергии молекул этого газа.

*Численные оценки.* Прежде чем перейти к численным оценкам, полезно напомнить некоторые важные определения. Массу $m$ атома или молекулы удобно выражать в некоторых стандартных единицах массы $m_0$. В соответствии с существующим международным соглашением (принятым в 1960 г. и названным *единой шкалой атомных весов*), эта единица массы равна одной двенадцатой части массы атома определенного изотопа углерода, а именно, изотопа $C^{12}$ *):

$$m_0 = \frac{m_{C^{12}}}{12}. \tag{22}$$

Таким образом, масса атома $C^{12}$ содержит ровно 12 единиц массы, а масса атома водорода *приблизительно* равна одной единице массы.

Отношение массы $m$ атома (или молекулы) к единице массы $m_0$ называется *атомным весом* атома (или *молекулярным весом* молекулы) и обозначается буквой $\mu$:

$$\mu \equiv \frac{m}{m_0}. \tag{23}$$

Из этого определения следует, что атомный вес $C^{12}$ равен 12.

Удобным макроскопическим числом атомов или молекул является число $N_a$ атомов массой $m_0$, которые вместе имеют массу 1 грамм (*г*). Поэтому $N_a$ равно

$$N_a \equiv \frac{1}{m_0}. \tag{24}$$

Это выражение может быть переписано в виде

$$N_a = \frac{m}{mm_0} = \frac{\mu}{m}. \tag{25}$$

Здесь мы использовали выражение (23). Из (25) следует, что число $N_a$ равно также числу молекул с молекулярным весом $\mu$, общая масса которых составляет $\mu$ грамм. Число $N_a$ называется *числом Авогадро.*

Один *моль* вещества определяется как количество вещества, состоящего из $N_a$ молекул или атомов этого вещества. Следовательно, моль молекул с молекулярным весом $\mu$ имеет массу, равную $\mu$ *г*.

Экспериментально показано, что число Авогадро равно

$$N_a = (6{,}02252 \pm 0{,}00009) \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}. \tag{26}$$

(См. таблицу физических констант в конце книги.)

Воспользуемся теперь выражениями (19) и (21) для давления газа, чтобы оценить молекулярные величины для азота ($N_2$), газа, являющегося основной компонентой воздуха. Экспериментально установлено, что при комнатной темпера-

*) Напомним, что данный изотоп ядра X обозначается символом $X^n$. Это обозначение показывает, что ядро атома состоит из $n$ нуклонов (протонов+нейтронов). Атомы, имеющие ядра с различным числом нейтронов, но с одним и тем же числом протонов, химически подобны, так как их электронная оболочка имеет одинаковое число электронов.

туре и атмосферном давлении ($10^6$ *дин/см*$^2$) масса азота, находящегося в сосуде объемом в один литр ($10^3$ *см*$^3$), равна 1,15 *г*. Так как молекулярный вес атома азота N равен 14, то молекулярный вес молекулы азота $N_2$ равен $2 \cdot 14 = 28$. Это значит, что в 28 *г* азота содержится число молекул, равное числу Авогадро. Полное число молекул в сосуде, таким образом, равно

$$N = (6{,}02 \cdot 10^{23}) \frac{1{,}15}{28} = 2{,}47 \cdot 10^{22} \text{ молекул},$$

так что

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2{,}47 \cdot 10^{22}}{10^3} \approx 2{,}5 \cdot 10^{19} \text{ молекул/см}^3. \tag{27}$$

Используя выражение (21), можно получить выражение для средней кинетической энергии молекул азота:

$$\overline{\varepsilon^{(K)}} \approx \frac{3}{2} \frac{\overline{p}}{n} = \frac{3}{2} \left( \frac{10^6}{2{,}5 \cdot 10^{19}} \right) \approx 6{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}. \tag{28}$$

Так как $N_a$ молекул азота ($N_a$ — число Авогадро) имеют массу, равную 28 *г*, то масса одной молекулы азота равна

$$m = \frac{28}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 4{,}65 \cdot 10^{-23} \text{ г}. \tag{29}$$

Используя выражение (20), мы получаем, что

$$\overline{v^2} = \frac{2\overline{\varepsilon^{(K)}}}{m} \approx \frac{2 \cdot (6{,}0 \cdot 10^{-14})}{4{,}65 \cdot 10^{-23}} \approx 2{,}6 \cdot 10^9$$

или

$$\overline{v} \approx 5{,}1 \cdot 10^4 \text{ см/сек}. \tag{30}$$

*Средняя длина свободного пробега.* Оценим среднее расстояние $l$, которое пролетает молекула газа, прежде чем она столкнется с другой молекулой. Величина $l$ называется *средней длиной свободного пробега* молекулы (иногда для краткости мы будем писать: свободный пробег). Упрощая задачу, мы можем считать, что каждая молекула имеет форму сферы и что между любыми двумя молекулами действуют те же силы, что и между двумя твердыми сферами радиусом $a$. Это значит, что молекулы не взаимодействуют друг с другом, пока расстояние $R$ между их центрами больше $2a$, и взаимодействуют (т. е. сталкиваются), как только $R < 2a$. Рис. 1.35 иллюстрирует взаимодействие двух таких молекул. Здесь молекула $A'$ считается неподвижной, а молекула $A$ приближается к ней с некоторой относительной скоростью **V** таким образом, что центры молекул находятся на расстоянии $b$ друг от друга. Очевидно, что молекулы не столкнутся, если $b > 2a$, и столкновение произойдет, если $b < 2a$. Столкновение двух молекул можно пояснить следующим образом. Представим, что с молекулой $A$ жестко связан диск радиусом $2a$, центр которого находится в центре молекулы $A$, и вектор скорости **V** перпендикулярен к плоскости этого диска. Столкновение между молекулами произойдет только в том случае, если центр молекулы $A'$ лежит внутри объема, образуемого диском, движущимся вместе с молекулой $A$.

Площадь $\sigma$ такого воображаемого диска, движущегося вместе с молекулой, равна

$$\sigma = \pi (2a)^2 = 4\pi a^2 \tag{31}$$

и называется *полным сечением рассеяния* для двух сталкивающихся молекул. Объем, образуемый диском при передвижении молекулы на расстояние $l$, равен $\sigma l$. Предположим, что в этом объеме в среднем находится только одна молекула, т. е.

$$(\sigma l)\, n \approx 1,$$

где $n$ — число молекул в единице объема. Тогда расстояние $l$, проходимое молекулой до столкновения с другой молекулой, и будет средней длиной свободного пробега. Таким образом, мы получили

$$\boxed{l \approx \frac{1}{n\sigma}\,.} \tag{32}$$

Как и следовало ожидать, средний пробег молекулы увеличивается с уменьшением $n$ (так как при этом уменьшается число

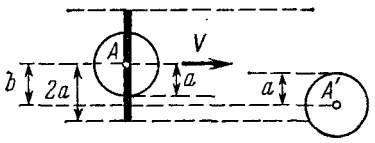


Рис. 1.35. Рисунок иллюстрирует столкновение двух тяжелых сфер радиусом $a$.

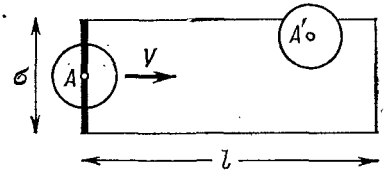


Рис. 1.36. Столкновение молекулы $A$ с молекулой $A'$, центр которой находится внутри объема, образованного воображаемым диском, движущимся вместе с молекулой $A$.

молекул, с которыми данная молекула может взаимодействовать) и с уменьшением радиуса молекулы (так как при этом расстояние, на которое молекулы могут приблизиться друг к другу, не испытывая соударения, уменьшается).

Чтобы сделать численные оценки, вернемся к ранее рассмотренному азоту $N_2$, находящемуся при комнатной температуре и атмосферном давлении. Радиус молекулы имеет порядок $10^{-8}$ *см*, т. е.

$$a \sim 10^{-8}\ см.$$

Из выражения (31) можно получить величину поперечного сечения:

$$\sigma = 4\pi a^2 \sim 12\cdot 10^{-16}\ см^2.$$

Используя (27) и (32), получим оценку

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \sim \frac{1}{(2{,}5\cdot 10^{19})\,(12\cdot 10^{-16})}$$

или

$$l \sim 3\cdot 10^{-5}\ см. \tag{33}$$

Заметим, что средняя длина свободного пробега молекулы значительно больше ее радиуса, т. е. $l \gg a$. Это является достаточно хорошим приближением к идеальному газу, так как молекулы взаимодействуют друг с другом достаточно редко. С другой стороны, средний пробег молекулы очень мал по сравнению с линейными размерами литрового сосуда, в котором находится газ.