

Этот результат физически понятен. Кинетическая энергия поступательного движения и энергия внутримолекулярного движения не зависят от расстояния между молекулами. Поэтому изменение размеров сосуда (при постоянной абсолютной температуре T) не меняет эти энергии, следовательно, остается неизменной и энергия \bar{E} . Для неидеального газа этот вывод перестает быть справедливым. Действительно, при достаточно большой плотности газа среднее расстояние между молекулами может оказаться настолько малым, что средняя потенциальная энергия взаимодействия между молекулами приобретает заметное значение. Изменение размеров сосуда (при фиксированной температуре T) приведет к изменению среднего расстояния между молекулами; соответственно изменится средняя потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия, которая входит в среднюю энергию \bar{E} газа.

4.8. Среднее давление идеального газа

Среднее давление (т. е. средняя сила, приходящаяся на единицу поверхности), оказываемое газом на стенки сосуда, в котором он находится, является экспериментально легко измеримой величиной.

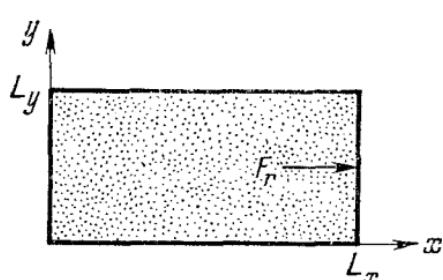


Рис. 4.12. Идеальный газ в ящике. Молекула, находящаяся в состоянии r , действует на правую стенку ящика с силой, проекция которой на ось x равна F_r .

Поэтому особенно интересно вычислить среднее давление для случая идеального газа. Обозначим через F силу в направлении x , созданную одной молекулой на правой стенке сосуда, в котором находится идеальный газ. Обозначим через F_r величину этой силы для молекулы, находящейся в некотором квантовом состоянии r с энергией ε_r . Сила F_r , связана с энергией ε_r . Действительно, допустим, что правая стенка сосуда очень медленно сместилась вправо на величину dL_x . В этом процессе молекула совершает над газом работу $F_r dL_x$, которая равна уменьшению энергии молекулы. Имеем

$$F_r dL_x = -d\varepsilon_r,$$

или

$$F_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}. \quad (87)$$

Мы пишем частную производную, чтобы обратить внимание на то, что в наших рассуждениях размеры L_y и L_z остаются постоянными.

Чтобы найти среднюю силу, с которой молекула действует на стенку, необходимо усреднить силу F_r по всем возможным кванто-

вым состояниям молекулы,

$$\bar{F} = \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \left(-\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x} \right)}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}}. \quad (88)$$

В этой формуле мы воспользовались каноническим распределением для вероятности P_r . Формулу (88) можно упростить, так как сумму в числителе и в этом случае можно выразить через сумму, стоящую в знаменателе. Действительно,

$$-\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x} = -\sum_r \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial L_x} (e^{-\beta \varepsilon_r}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right).$$

Используя введенную выше функцию (73), мы получим для (88)

$$\bar{F} = \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial L_x}}{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial L_x},$$

или

$$\boxed{\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}}. \quad (89)$$

Чтобы применить эту общую формулу, нам следует воспользоваться выражением (82) для $\ln Z$ в случае одноатомного газа. Вспоминая, что $V = L_x L_y L_z$, мы получим после дифференцирования

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x}$$

или

$$\boxed{\bar{F} = \frac{kT}{L_x}}. \quad (90)$$

В случае многоатомной молекулы мы имеем с помощью (70) и (87) следующее выражение для силы:

$$F_r = -\frac{\partial}{\partial L_x} [\varepsilon_r^{(k)} + \varepsilon_r^{(l)}] = -\frac{\partial \varepsilon_r^{(k)}}{\partial L_x}.$$

Мы воспользовались тем фактом [см. (71)], что внутримолекулярная энергия $\varepsilon_r^{(l)}$ не зависит от размера L_x ящика. Поэтому для вычисления силы F , достаточно иметь выражение для энергии, связанной с поступательным движением центра масс молекулы. Таким образом, проделанные выше вычисления, основанные на знании энергии поступательного движения, остаются справедливыми для многоатомной молекулы, и формула (90) силы \bar{F} является совершенно общим результатом.

Мы рассматриваем идеальный газ, т. е. предполагаем, что молекулы движутся в сосуде, не оказывая влияния друг на друга. Поэтому *полное* значение силы, нормальной к правой стенке (т. е. действующей в направлении x), мы получим, умножая среднюю силу, развивающую одной молекулой на число N молекул газа. Разделив полученный результат на площадь стенки $L_y L_z$, мы получим среднее давление, оказываемое газом на стенку. Таким образом, с помощью формулы (90) получаем

$$\bar{p} = \frac{N\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{N}{L_y L_z} \frac{kT}{L_x} = \frac{N}{V} kT.$$

Отсюда следует:

$$\boxed{\bar{p}V = NkT} \quad (91)$$

или

$$\boxed{\bar{p} = nkT}, \quad (92)$$

где $V=L_x L_y L_z$ — объем сосуда, а $n=N/V$ — число молекул в единице объема. Заметим, что в формуле (92) нет никаких указаний на стенку, с которой мы имели дело в приведенных выше расчетах *). Точно такой же результат был бы получен для среднего давления газа на *любую* стенку **).

Обсуждение. Имеющим важное значение формулам (91) и (92) можно придать другой вид. Сведения о полном числе молекул N мы обычно получаем из макроскопических измерений числа v молей газа в сосуде. Так как, по определению, число молекул в одном моле равно числу Авогадро N_a , то $N=vN_a$. Поэтому формулу (91) можно записать в виде

$$\bar{p}\bar{V} = vRT, \quad (93)$$

если ввести новую постоянную R :

$$R \equiv N_a k, \quad (94)$$

которая носит название *газовой постоянной*.

*) Напомним, что элементарный (и полностью макроскопический) анализ сил, действующих в жидкости, находящейся в разновесии, показывает, что давление на любой элемент поверхности жидкости одинаков (если пренебречь силой тяжести) и не зависит от ориентации этого элемента.

**) Замечание к п. 4.7 и 4.8.

Наши вычисления средней энергии и давления были сделаны для газа, находящегося в сосуде, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда. Полученные результаты имеют, однако, совершенно общий характер и не зависят от формы сосуда. Это можно объяснить следующим образом. При обычных температурах импульсы молекул настолько велики, что длина волн де Броиля пренебрежимо мала по сравнению с размерами любого макроскопического сосуда, и практически любая область внутри сосуда находится от стенок сосуда на расстоянии многих волн де Броиля. Поэтому свойства волновых функций молекул, находящихся в сосуде, очень мало чувствительны к граничным условиям на стенах или к точной форме стенок.

Выражение, связывающее давление, объем и абсолютную температуру вещества, находящегося в равновесии, называется *уравнением состояния* этого вещества. Поэтому уравнения (91) — (93) являются различными формами уравнения состояния идеального газа. Это уравнение состояния, полученное нами теоретически, дает возможность делать некоторые важные выводы:

1. Если некоторое количество газа, достаточно разреженного, чтобы считаться идеальным, находится при постоянной температуре, то, как следует из (91),

$$pV = \text{const.}$$

т. е. давление газа обратно пропорционально его объему. Этот результат был получен экспериментально Бойлем в 1662 г. (задолго до возникновения атомной теории) и носит название *закона Бойля — Мариотта*.

2. Если данное количество идеального газа занимает постоянный объем, то среднее давление газа пропорционально абсолютной температуре. Этот результат, как будет показано в следующей главе, можно использовать в качестве метода измерения абсолютной температуры.

3. Уравнение состояния (91) зависит только от числа молекул, но не от их природы. Поэтому уравнение состояния будет одним и тем же для любого газа (например, He, H₂, N₂, O₂, CH₄ и т. д.), если только газ достаточно разрежен, чтобы его можно было считать идеальным. Этот вывод хорошо подтвержден на опыте.

Сводка определений

Абсолютная температура. Абсолютная температура T макроскопической системы [или параметр $\beta = (kT)^{-1}$] определяется так:

$$\frac{1}{kT} = \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}.$$

Здесь $\Omega(E)$ — число доступных состояний системы в малом интервале энергий от E до $E + \delta E$, k — постоянный множитель, называемый *постоянной Больцмана*.

Энтропия. Энтропия S системы следующим образом выражается через число доступных состояний:

$$S = k \ln \Omega.$$

Энтропия является логарифмической мерой степени неупорядоченности системы.

Термометр. Относительно небольшая макроскопическая система,строенная таким образом, что приобретение или потеря тепла вызывает изменение одного из ее макроскопических параметров.

Термометрический параметр. Изменяющийся макроскопический параметр термометра.

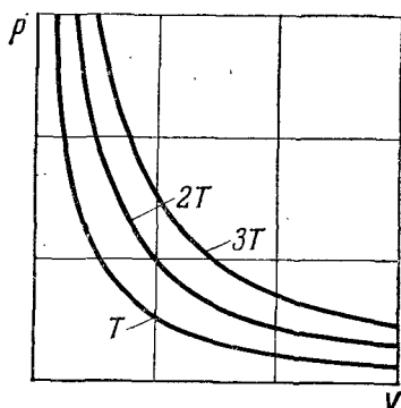


Рис. 4.13. Зависимость среднего давления p идеального газа от объема при абсолютных температурах T , $2T$ и $3T$.