

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

ГЛАВА XIII

МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ И ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 73. Исторические сведения. Картина молекулярного движения

Развитие промышленности в XVIII в. поставило перед техникой задачу создания машин-двигателей. Уже применявшиеся водяные и ветряные колеса трудно было использовать на фабриках в городах, да и мощность их была недостаточной. Поэтому в это время стали появляться попытки создать двигатель, обладающий достаточной мощностью, удобный и экономичный в эксплуатации. Многие изобретателей увлекала мечта построить вечный и даровой двигатель — «перпетуум мобиле». Было предложено много фантастических проектов. Придумывались самые хитроумные сочетания рычагов, блоков, грузов, колес и т. п. Однако устройства такого рода, к неизменному разочарованию изобретателей, не только не порождали желаемой двигательной силы, но для приведения в движение сами нуждались (по вине трения) в действии извне. На почве этих многочисленных неудачных попыток начало складываться понимание того, что для реализации двигателя, не связанного с использованием механического действия ветра или потоков воды, нужно вообще выйти за пределы механического движения, нужно обратиться к другим, не механическим явлениям — к тепловым явлениям, к «двигательной силе огня».

Возможность получения работы за счет сжигания топлива была известна еще в древние времена. Герон Александрийский еще 2000 лет назад описал прибор, в котором шар, установленный на трубчатых стойках, приводился в быстрое вращательное движение благодаря реакции, оказываемой струями выходящего наружу пара, поступавшего в шар по трубчатым стойкам из небольшого котла с кипящей водой.

Рабочее движение поршня действием пара впервые было осуществлено ассистентом Гюйгенса Папином (в 1690 г.).

В 1711 г. английский кузнец Ньюкомен сделал машину Папина пригодной для эксплуатации, введя вместо заливки воды под поршень (как было у Папина) периодическое вбрызгивание воды. Однако машина Ньюкомена была маломощна и неэкономична, вследствие чего она не могла получить широкого применения на фабриках.

Первая универсальная паровая машина с автоматическим парораспределением и двумя цилиндрами, работавшими поочередно и непрерывно, была построена в 1763 г. уральским механиком Иваном Ивановичем Ползуновым. Однако из-за косности чиновников это изобретение было заброшено и забыто.

В 1769—1784 гг. английский инженер Уатт в сконструированных им паровых машинах применил отсечку пара на некоторой части хода поршня (чтобы использовать не только работу наполнения цилиндра паром, но и работу расширения пара), холодильник для конденсации отработавшего пара, паровую рубашку для обогрева рабочего цилиндра и автоматический регулятор числа оборотов.

Уатт вносил свои усовершенствования, изучая работу паровой машины посредством изобретенного им прибора (индикатора), измерявшего давление в цилиндре работающей машины при разных положениях поршня. Для теплотехники индикатор имел такое же значение, как весы в химии или телескоп в астрономии.

В первые десятилетия XIX в. двигатели Уатта начали занимать господствующее положение не только на фабриках, но и на транспорте.

Англичанин Фич в 1775 г. построил первую паровую лодку; Фультон (в 1807 г.) построил пароход с лопаточными колесами и Вессель (в 1829 г.) — винтовой пароход. Число и мощность паровых машин, применяемых на судах, росли из года в год с чрезвычайной быстротой. С такой же быстротой распространялось применение паровых машин на железных дорогах после того, как Стефенсон (в 1829 г.) построил локомотив с дымогарными трубами (коренным образом усовершенствовав локомотив, построенный Треветиком в 1804 г.).

В те же годы благодаря паровому двигателю начало развиваться строительство разнообразных обрабатывающих машин и станков, что в совокупности с развитием железных дорог и речного и морского транспорта привело к коренному преобразованию промышленности.

Все это сказалось на направлении научных исследований, где, естественно, начал главенствовать интерес к тепловым процессам.

Представление о теплоте как о роде движения высказывалось отдельными учеными давно: в начале XVII в. философом Бэконом, в конце того же века Гюйгенсом и Ньютоном, в первой половине XVIII в. Вольтером, Даниилом Бернулли и Ломоносовым. Однако никто из предшественников гениального русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова не защищал правильного понимания

тепла с такой энергией и последовательностью, как это делал Ломоносов. В своей диссертации «О причинах тепла и холода» (1744 г.) Ломоносов опровергал господствовавшую тогда теорию теплорода и утверждал, что «теплота тел состоит во внутреннем их движении». Рядом примеров он убедительно доказывал, что видимое движение тел переходит в невидимое движение его частиц, например при трении. «Когда холодное железо расковывается молотом..., — писал Ломоносов, — трение между возбуждаемыми частицами железной массы увеличивается, растет вращательное движение частичек и доходит до того, что железо иногда накаливается докрасна». За полстолетие до Лавуазье, доказавшего экспериментально закон сохранения вещества в химических реакциях, Ломоносов дал правильное понимание этого закона и применил его к объяснению химических процессов. Понятия о химических элементах, о молекулах и атомах в трудах Ломоносова сходны с теми представлениями, которые были установлены в XIX в.

Современники Ломоносова — Даниил Бернулли и философ Вольтер — пришли к молекулярно-кинетическому пониманию упругости газов. Ломоносов развил эти воззрения и правильно объяснил обнаруженные опытами Бернулли отклонения сильно сжатых газов от закона Бойля.

Замечательно, что в эпоху господства метафизических теорий (флогистона, теплорода и т. п.) Ломоносов прозорливо предвидел во многих проблемах строго научные решения, свободные от метафизических представлений. Его работы были проникнуты мыслью, что «движение без материи быть не может», что «нельзя отрицать движение там, где глаз его не видит».

Казалось бы, что на основе картины молекулярно-теплого движения, обоснованной в трудах Ломоносова, физика во второй половине XVIII в. должна была бы достигнуть больших успехов в развитии учения о теплоте. Однако этого не случилось. Еще целое столетие продолжала господствовать теория теплорода.

Основатель термодинамики Сади Карно еще придерживался теории теплорода; только в последние годы своей жизни (он умер в 1832 г.) Карно убедился в ошибочности этой теории и дал ясную формулировку принципа эквивалентности тепла и работы; но эти записки его были опубликованы лишь спустя несколько десятилетий после его смерти. Клапейрон, впервые применивший в термодинамике графический метод, продолжал (1834 г.) придерживаться теории теплорода.

Только в 1850—1860 гг. (после того как Роберт Майер обосновал эквивалентность тепла и работы¹⁾) молекулярно-кинетическая

¹⁾ Соображения Р. Майера о взаимопревращаемости тепла и работы были опубликованы в 1842 г. Но Майер (по профессии врач) не нашел аргументов, которые убедили бы современных ему физиков. Философские рассуждения, биоло-

теория была вновь обоснована Джоулем и Кренигом и развита Клаузиусом и Максвеллом¹⁾.

Опытными основами молекулярно-кинетической теории в первые годы ее развития служили:

1) явления диффузии и растворения, наглядно указывающие на взаимопроникновение веществ;

2) упругость газов, вязкость жидкостей и газов, теплопроводность, превращения агрегатных состояний;

3) хаотическое движение мельчайших взвешенных в жидкости частиц — *броуново движение*, названное так по имени английского ботаника Броуна, открывшего это явление в 1827 г.

Чтобы обнаружить броуново движение, к воде (или к какой-либо другой жидкости) примешивают микроскопические твердые частицы или мельчайшие капельки какого-нибудь жира (например, прибавляют к воде немного молока) и каплю такой смеси помещают между предметным и покровным стеклышками микроскопа, увеличивающего в несколько сот раз. Тогда наблюдается следующее характерное явление: каждая из взвешенных в жидкости частиц или капелек испытывает непрерывные броски из стороны в сторону, как бы повинуваясь каким-то толчкам или как бы отскакивая от каких-то невидимых препятствий (рис. 175). Чем меньше размеры взвешенной частицы, тем оживленнее эти броски. Сопоставляя движения соседних частиц, можно убедиться, что движения частиц совершенно хаотичны как по своему направлению, так и по величине бросков.

Причина броунова движения заключается в том, что микроскопическая капелька или твердая частица, взвешенная в жидкости, в каждый момент получает множество ударов от окружающих ее молекул жидкости. Эти удары дают некоторую равнодействующую, в направлении которой и происходят наблюдаемые броски. Чем крупнее взвешенная частица, тем больше имеется шансов, что

гические наблюдения и гипотезы, преобладавшие в статьях Майера, были встречены с пренебрежением.

В 1847 г. появилось исследование Гельмгольца, где из эквивалентности тепла и работы был развит закон сохранения энергии в привычной для физиков математической форме и на основе фактов, против которых трудно было спорить. Однако, в отличие от Майера, который правильно видел основной смысл нового принципа во взаимопревращаемости качественно различных форм движения (механической, тепловой и др.), Гельмголец сузил трактовку нового закона, осветив только его чисто количественную сторону — сохранение величины суммарной энергии.

¹⁾ Сочинение Кренига «Основы теории газов» было напечатано в 1856 г. В 1857 г. появилась классическая работа Клаузиуса по теории газов, где многие вопросы молекулярно-кинетической теории были решены правильно, несмотря на упрощающее предположение, что все молекулы газа при определенной температуре движутся с некоторой одинаковой скоростью. В 1860 г. Максвеллом был опубликован его замечательный труд, положивший начало физической статистике, — «Пояснения к динамической теории газов».

молекулярные удары противоположного направления приблизительно уравниваются, и поэтому тем менее оживленно движение такой частицы.

Броуново движение как бы воспроизводит в грубой форме картину теплового движения молекул, диаметр которых в тысячи раз меньше диаметра броуновых частиц и скорости которых соответственны больше.

Хаотичность молекулярно-теплового движения в газах сказывается в том, что скорости отдельных молекул не одинаковы по величине и направлению. В неподвижном газе ни одно из направлений молекулярных движений не имеет предпочтения перед другими направлениями.

Некоторое представление о величине скорости поступательного движения молекул в газах дают скорость распространения звука в газах и начальная скорость артиллерийских снарядов и ружейных пуль. Так как молекулы газа почти не связаны друг с другом, то распространение звука в газе, очевидно, непосредственно зависит от молекулярных движений, а значит, скорость этих движений должна приблизительно соответствовать скорости звука в газах, т. е. должна составлять несколько сот метров в секунду. Вылет снаряда из орудия или пули из винтовки происходит под напором молекул газа, образовавшегося от взрыва пороха; ядро или пуля получают свою скорость от газовых молекул, и так как скорость ядра или

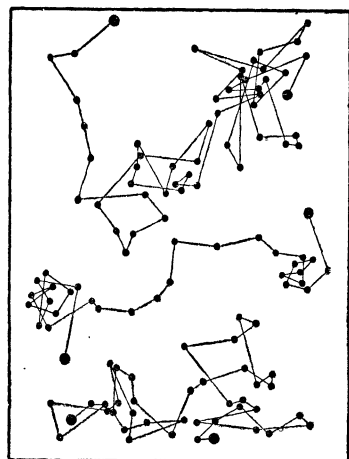


Рис. 175. Картина броунова движения. Черными кружками отмечены местонахождения броуновой частицы через каждые 30 сек.

пули составляет несколько сот метров в секунду, то и молекулярная поступательная скорость примерно такого же порядка.

Вследствие молекулярно-теплового движения всякое тело обладает запасом молекулярно-кинетической энергии. В газах это — энергия поступательного движения молекул и энергии их собственного вращательного движения. В твердых телах частицы (атомы, ионы или молекулы) совершают колебательное движение относительно некоторых положений равновесия (а именно, относительно «узлов кристаллической решетки»). Наряду с энергией движения частиц при тепловых процессах в сильно сжатых газах, жидкостях и твердых телах существенную роль играет потенциальная энергия взаимодействия молекул. При химических процессах проявляется энергия внутримолекулярного взаимодействия между атомами или

ионами; в атомных и ядерных процессах обнаруживается энергия внутриатомных и внутриядерных движений и взаимодействий частиц, образующих атомы. Наконец, способность атомов излучать приводит к тому, что пространство внутри тела является заполненным электромагнитным излучением. Количество излучения весьма невелико, но все же оно играет очень важную роль, обеспечивая внутри тела «тепловое равновесие» между отдельными участками тела. Совокупность кинетической и потенциальной энергии частиц (молекул, атомов, а также частей атома — электронов, атомных ядер) вместе с энергией излучения составляет *внутреннюю энергию* тела.

Для примерной характеристики молекулярных движений в газе приведем ряд данных, относящихся к воздуху при 0°C и атмосферном давлении.

В каждом кубическом сантиметре воздуха (а также всякого другого газа) при этих «нормальных» условиях содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Если бы все эти молекулы были размещены в объеме 1 см^3 равномерно, то на каждую из них пришлось бы кубик, имеющий ребро, несколько большее, чем $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Средняя поступательная скорость молекул воздуха при нормальных условиях — около 450 м/сек . Диаметр молекулы имеет порядок двух-трех стотысячных долей сантиметра ($3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$). В течение секунды каждая молекула воздуха при нормальных условиях испытывает около 7,5 млрд. столкновений с другими молекулами, поэтому ее *пробег*, т. е. средняя величина пути, проходимого молекулой между двумя столкновениями, крайне мал; он, очевидно, будет равен частному

$$\frac{450}{7,5 \cdot 10^9} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ см} = \frac{1}{16} \text{ микрона.}$$

Ничтожностью свободного пробега, или, что то же, огромной частотой столкновений молекул объясняется тот факт, что скорость диффузии ¹⁾ (взаимопроникновения) газов весьма мала в сравнении со средней скоростью поступательного движения молекул газа.

На рис. 176 дан как бы моментальный снимок молекул, заключающихся в крошечном газовом слое, имеющем форму тонкого параллелепипеда; линейные размеры картины увеличены против действительности примерно в миллион раз. На рисунке показано столкновение двух молекул; стрелки указывают направление скоростей молекул до и после их столкновения.

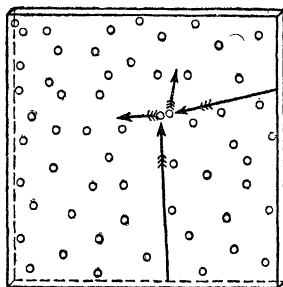


Рис. 176. Картина молекул тонкого слоя газа нормальной плотности (при увеличении примерно в 1 млн. раз).

¹⁾ Латинское *diffusio* — распространение.

Чтобы отдать себе отчет, насколько малы молекулы и насколько велико их число в каждом кубическом сантиметре воздуха, Вильям Крукс советовал вообразить себе такой опыт. Возьмем ампулку (небольшой стеклянный герметически запаянный сосудик) емкостью как раз 1 см^3 . Допустим, что эта ампулка вполне пуста, следовательно, совершенно не содержит в себе воздуха. Каким-либо способом (например, посредством электрической искры) пробьем в стенке ампулки чрезвычайно тонкое отверстие, а именно такое, чтобы через него в 1 сек. проникло внутрь ампулки по 100 млн. молекул воздуха. Спрашивается, через сколько времени ампулка наполнится воздухом до нормальной плотности воздуха ($2,7 \cdot 10^{19}$ молекул в 1 см^3), если наполнение ее все время будет продолжаться указанным темпом? Подсчет показывает, что ждать этого момента придется 9000 лет¹⁾. В продолжение этого громадного срока давление воздуха в ампулке будет (согласно сделанному допущению) равномерно возрастать, увеличиваясь на 1 мм рт. ст. по прошествии каждых 12 лет.

Эдсер указывал, что если взять число кирпичей, равное числу молекул в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях, то, будучи плотно уложены, эти кирпичи покрыли бы поверхность всей суши земного шара слоем высотой в 120 м, т. е. высотой, превосходящей в четыре раза высоту семиэтажного дома.

О. Д. Хвольсон писал: «Если расположить рядом молекулы, содержащиеся в одном кубическом сантиметре воздуха, то получилась бы нить, длина которой в 375 раз превысила бы длину земного экватора. Величина молекулы относится к величине обыкновенной крупной дробинки примерно, как кубический сантиметр относится к величине земного шара». Хвольсон советовал также обратить внимание, что, несмотря на столь ничтожно малые размеры молекул, благодаря их громадному числу общая площадь поперечного сечения молекул, содержащихся в 1 см^3 газа нормальной плотности, превосходит $1 \frac{1}{2} \text{ м}^2$.

Приведем еще одну иллюстрацию того же самого числа. Возьмем малую каплю воды объемом $\frac{1}{12} \text{ мм}^3$ (число молекул воды в такой капле примерно равно числу молекул в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях). Вообразим, что нам удалось как-либо отметить все молекулы воды, содержащиеся в этой капле. Представим себе теперь, что эта капля упала в Черное море, и выждем время, когда она равномерно смешается со всей водой этого глубочайшего моря (средняя глубина около 1 км, площадь примерно 400 тыс. км²). Если теперь зачерпнуть ведро воды в любом месте и на любой глубине Черного моря, то окажется, что в каждом ведре воды содержится сотня отмеченных нами молекул.

¹⁾ Год содержит $3,15 \cdot 10^7$ секунд; $\frac{2,7 \cdot 10^{19}}{100 \cdot 10^6 \cdot 3,15 \cdot 10^7} \approx 9000$ лет.