

## ГЛАВА XIV

# ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

### § 81. Схематизация явлений («модели» в молекулярной физике)

Молекулы большинства газов состоят из нескольких атомов, а каждый атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательных электронов, вращающихся вокруг ядра, причем один и тот же электрон может находиться то на той, то на другой орбите. При соединении атомов в молекулу составные части атомов подвергаются некоторой перестановке, характер которой мы еще не во всех случаях знаем. Однако несомненно, что наружной частью всех молекул является электронная оболочка.

Всякий раз, как две молекулы приходят в близкое соприкосновение, начинают проявляться отталкивающие силы, вызываемые взаимодействием электронных оболочек, и силы молекулярного притяжения.

Законы этих взаимодействий даже в настоящее время известны не в полной мере. Между тем, для применения статистического метода хотя бы к газам, где силами молекулярного притяжения иногда можно пренебречь, важно знать, по какому закону отталкиваются сблизившиеся молекулы. К счастью, оказалось, что здесь можно сделать две гипотезы, несомненно грубые, но тем не менее давшие удовлетворительное решение множества вопросов. Обе эти гипотезы были разработаны, когда еще не было никаких сведений о сложности строения молекул. Первая из них, выдвинутая более 200 лет назад Даниилом Бернулли и имеющая до сих пор широкое применение, заключается в том, что сблизившиеся молекулы отталкиваются так, как если бы они были идеально упругими шариками. По второй гипотезе, развитой в 1860 г. Максвеллом и позже усовершенствованной Чепменом, молекулы отталкиваются силами, обратно пропорциональными некоторой (у Максвella — пятой) степени расстояния между молекулами.

Таким образом, вместо сложного явления природы, еще не вполне доступного для научного анализа, создается тот или иной конкретный образ (*модель*), взятый с таким расчетом, чтобы его свойства и его проявления в широкой области давали приблизительное

совпадение с фактами, наблюдаемыми экспериментально. Обходиться без таких конкретных образов в физике невозможно: если бы мы захотели отказаться от представления о молекулах как об упругих тельцах или как о центрах сил, обратно пропорциональных  $n$ -й степени расстояния, то нам пришлось бы отказаться и от всей кинетической теории газов. Эти гипотезы приблизительно правильно отражают объективную реальность; критерием их правильности является практика, эксперимент.

Применение подобных моделей имеет, однако, и некоторые минусы. Модель всегда несовершенна, и поэтому результаты, вытекающие из ее применения, являются не вполне точными; чтобы их улучшить, приходится усложнять модель, которая в результате теряет первоначальную простоту. Пример: кинетическая энергия двух сталкивающихся молекул затрачивается на их деформацию; когда эта деформация достигает наибольшей величины, центры масс обеих молекул находятся на самом близком расстоянии друг от друга, и понятно, что деформация будет тем больше, наименьшее расстояние центров будет тем меньше, чем больше поступательная скорость молекул, т. е. чем выше температура газа. Выходит, что, принимая гипотезу упругих шарообразных молекул, мы должны будем приписать этим шарикам своеобразную особенность: их диаметр должен уменьшаться при повышении температуры газа (так как наименьшее расстояние центров сталкивающихся молекул — это и есть, применительно к нашей модели, диаметр молекулы). Указанная новая усложненная модель дает большее согласие с опытом.

Употребление моделей приносит еще и ту пользу, что теория делается более простой в математическом отношении. Например, если бы мы вполне точно знали, как изменяется расположение составных частей двух молекул при столкновении последних, то учесть математически все эти изменения было бы, конечно, делом весьма трудным; гипотеза упругих шариков избавляет нас от этой трудности. Подобно этому мы нередко (особенно в ориентировочных подсчетах) сознательно вводим в теорию фактически неверные допущения, чтобы выиграть в простоте рассуждений, приводящих нас к приближенному (иногда даже грубо приближенному), но все же ценному результату.

В отношении гипотезы, что соударение молекул происходит по законам удара идеально упругих шаров, следует заметить еще следующее: для применения достаточно, чтобы эта гипотеза оправдывалась в среднем. Что же касается соударения отдельных молекул, то установлено, что наряду с идеально упругими ударами, когда одинаковые молекулы обмениваются скоростями, имеются случаи не вполне упругого удара, когда кинетическая энергия молекул частично превращается во внутриатомную энергию и в связи с этим происходит переброс электронов с одних

орбит на другие: такие удары называют неупругими *ударами первого рода*. В других случаях удар «более чем упруг», т. е. энергия движения молекул при ударе возрастает за счет некоторого уменьшения внутриатомной энергии — *удар второго рода*. Обнаружено, что неупругие удары с превращением энергии движения молекул во внутриатомную или внутриатомной энергии в энергию движения молекул постоянно происходят в действительности.

Газ, заключенный в какой-либо «теплоизолированный» сосуд и предоставленный самому себе, не испытывает ни самопроизвольного охлаждения, ни самопроизвольного нагревания. Отсюда можно заключить, что в ударах первого и второго рода превращение молекулярно-кинетической энергии во внутриатомную и обратное превращение энергии в среднем взаимно компенсируют друг друга. Поэтому во многих случаях неупругие удары можно не принимать во внимание; гипотеза, что все соударения молекул подчинены законам удара идеально упругих шаров, хотя и не верна, но тем не менее эта гипотеза является законной (не вносит никаких ошибок) при вычислении средних значений различных величин, характеризующих молекулярно-тепловое движение газа.

## § 82. Максвеллов закон распределения молекулярных скоростей в газе

В предыдущем не раз подчеркивалась беспорядочность, или хаотичность, молекулярных движений. Однако английский физик Максвелл в 1860 г. нашел точный закон, которому подчинены скорости молекул данного газообразного тела (причем предполагается, что все молекулы этого газа одинаковы и что температура во всех частях газа одна и та же). Этот закон представлен на рис. 186. Здесь по оси абсцисс откладываются различные значения скорости, возможные для отдельной газовой молекулы, от нуля до некоторой максимальной величины, а по оси ординат откладывается количество молекул, обладающих значением скорости, соответствующим данной абсциссе<sup>1)</sup>. Это количество остается неизменным, но состав его все время меняется благодаря столкновениям молекул между собой (так как при каждом столкновении скорость сталкивающихся молекул претерпевает резкое изменение).

График (рис. 186) и приведенная ниже таблица показывают следующее:

1) число молекул, имеющих малые скорости, очень мало по отношению ко всему числу молекул газа;

<sup>1)</sup> Если  $u$  и  $u + du$  — два весьма близких друг к другу значения абсциссы, а  $\frac{dN}{du}$  — соответствующее среднее значение ординаты, то  $\frac{dN}{du} \cdot du = dN$  (площадь элементарной полоски графика) есть число молекул, обладающих скоростями, заключенными в пределах от  $u$  до  $u + du$ .