

энергии; Бернулли получил правильную зависимость между давлением газа, его плотностью и квадратом скорости движения молекул).

Что давление газа складывается из импульсов, оказываемых отдельными молекулами газа при изменении их направления движения, это с полной достоверностью доказано совпадением разнообразных следствий уравнения (2) с опытными фактами. Кроме того, некоторые эксперименты непосредственно показывают, как возникает давление газа. Из числа таких экспериментов простотой замысла и тщательностью выполнения отличаются опыты, поставленные в 1928 г. проф. А. С. Предводителевым. А. С. Предводителев наносил на одну сторону легкой пластинки, подвешенной на нити в вакууме, гидраты солей. Кристаллизационная вода испарялась из соли. При каждом акте испарения молекула воды, покидая поверхность пластинки, оказывала на пластинку импульс *mv* подобно явлению отдачи при выстреле. Вследствие этого пластинка отклонялась на некоторый угол, который измерялся и сопоставлялся с вычисленным.

§ 84. Молекулярно-кинетическое понимание абсолютной температуры

Как было показано выше, идеальный газ подчиняется основному уравнению кинетической теории. Напишем это уравнение для 1 моля:

$$pV = \frac{2}{3} E.$$

Здесь

$$E = \frac{1}{2} \sum mv^2$$

есть поступательная энергия молекул, заключающихся в моле газа.

С другой стороны, идеальный газ подчиняется уравнению Клапейрона

$$pV = RT.$$

Сопоставление обоих уравнений дает:

$$E = \frac{3}{2} RT.$$

Разделим обе части этого равенства на число молекул в 1 моле, т. е. на $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; при этом в левой части получится средняя поступательная энергия одной молекулы:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT, \quad (9)$$

где

$$k = \frac{R}{N} = 1,3804 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/градус} \cdot \text{моль.}$$

Коэффициент пропорциональности k , представляющий собой универсальную газовую постоянную, отнесенную к одной молекуле, носит название *постоянной Больцмана*.

Мы видим, что абсолютная температура T лишь постоянным множителем $\frac{3}{2}k$ отличается от средней поступательной энергии одной молекулы *идеального газа Максвелла*. По смыслу вывода очевидно, что коэффициент пропорциональности k остается одним и тем же для одноатомных и для многоатомных газов. Можно сказать, что мерой абсолютной температуры является средняя поступательная энергия молекулы идеального газа Максвелла.



Людвиг Больцман (1844—1906).

Из сказанного вытекает наглядное представление об абсолютном нуле температуры. Абсолютный нуль (соответствующий $-273,16^\circ\text{C}$) есть та температура, при которой поступательные движения молекул в идеальном газе Максвелла замирают.

Для вычисления *средней квадратичной скорости* c поступательного движения молекул различных газов обратимся к формуле (9):

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT; \quad (10)$$

здесь m — масса молекулы, k — константа Больцмана. Умножим обе части этой формулы на число Авогадро N . Учитывая, что произведение mN представляет собой молекулярный вес газа, а произведение kN равно универсальной газовой постоянной R , находим, что

$$c = \sqrt{3 \frac{RT}{M}}. \quad (11)$$

Для атомарного водорода при 0°C получаем ($M=1$, $R=8,315 \cdot 10^7$ эрг/моль·градус, $T=273,16$):

$$c = \sqrt{3 \cdot 8,315 \cdot 10^7 \cdot 273,16} = 2,6 \cdot 10^5 \text{ см/сек} = 2600 \text{ м/сек.}$$

Итак, при 0°C средняя квадратичная скорость поступательного движения частиц атомарного водорода равна 2600 м/сек . При той же температуре средняя квадратичная скорость молекул любого другого газа будет в \sqrt{M} раз меньше (M — молекулярный вес); так, для обычного молекулярного водорода ($M=2$)

$$c = \frac{2600}{\sqrt{2}} = 1840\text{ м/сек};$$

для кислорода ($M=32$) получается $c = 461\text{ м/сек}$.

Средняя арифметическая скорость \bar{v} , как было упомянуто в § 83, меньше среднеквадратичной скорости примерно на 8%:

$$\bar{v} \approx 0,92 c;$$

наивероятнейшая скорость ρ еще меньше:

$$\rho = \sqrt{\frac{2}{3}} c \approx 0,815 c,$$

следовательно,

$$\frac{m\rho^2}{2} = kT. \quad (12)$$

Пусть в объеме v имеется смесь газов 1, 2, 3 и т. д. Так как давление p газовой смеси есть суммарный результат ударных действий всех молекул смеси, то можем написать:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots, \quad (13)$$

где p_1, p_2, p_3 и т. д. суть давления, производимые молекулами каждого компонента¹⁾ в отдельности. Это уравнение выражает закон, найденный экспериментально в 1802 г. английским ученым Дальтоном: *давление каждого компонента имеет такую величину, как будто бы рассматриваемый компонент заполнял объем один, т. е. как будто других компонентов не было.*

Давления p_1, p_2, p_3 и т. д. называют *парциальными*²⁾ давлениями.

Закон Дальтона вытекает из основного уравнения кинетической теории газов. Действительно, энергия поступательного движения молекул смеси газов (поскольку предполагается, что между молекулами нет заметных сил взаимодействия) равна сумме энергий газов, составляющих смесь:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots$$

Для смеси в целом справедливо уравнение

$$p v = \frac{2}{3} E.$$

¹⁾ Компонентом (от латинского *compro — с к л а д ы в а ю*) называют химически индивидуальную составную часть смеси

²⁾ Парциальный (от латинского *pars — ч а с т ь*) — частный, частичный.

То же самое уравнение справедливо, конечно, и для каждого газа, взятого в отдельности; если каждый из этих газов мы возьмем в том количестве, в котором этот газ входит в состав смеси, при том же присущем ему значении энергии E_1 или E_2 и т. д. и предоставим ему занимать объем v , то мы вправе будем записать такую систему уравнений:

$$p_1 v = \frac{2}{3} E_1,$$

$$p_2 v = \frac{2}{3} E_2$$

и т. д.

Просуммировав эти уравнения, воспользовавшись написанным выше равенством для суммы энергий газов, составляющих смесь, и сократив получаемое таким образом уравнение на v , приходим к закону Дальтона:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

§ 85. Об уточненном (термодинамическом) понимании абсолютной температуры

Недостаточно разреженные газы не вполне строго следуют законам Бойля и Ге-Люссака, для сильно сжатых газов уравнение Клапейрона становится непригодным. Неточность уравнения Клапейрона объясняется тем, что между молекулами газа существуют силы взаимодействия; силы взаимодействия нарушают равномерность и прямолинейность движения молекул; объем, занятый самими молекулами, уменьшает свободное пространство, в котором движение молекул может происходить беспрепятственно.

Воображаемый газ, между молекулами которого вовсе не существует сил притяжения, а отталкивающие силы проявляются так, как если бы атомы были бесконечно малыми упругими шариками, называют *идеальным газом*.

Быстрое и успешное развитие статистической механики показало, что представление об идеальном газе является довольно точной моделью реальных разреженных газов. Однако оказалось, что представление об идеальном газе нуждается в некотором принципиально важном усовершенствовании. Дело в том, что свойства газа зависят от того, по какому закону распределены скорости молекул газа, когда газ находится в равновесном состоянии. Мы будем называть *идеальным газом Максвелла* такой идеальный газ, для которого максвеллов закон распределения скоростей является справедливым при всех температурах (сколь угодно низких и сколь угодно высоких) и при всех плотностях газа. Имя дается основанию считать, что у реальных не чрезмерно разреженных газов при температурах, близких к абсолютному нулю, скорости молекул распределены не по закону Максвелла, а по другим законам: у одних газов — по закону, выведенному Бозе, у других — по закону, выведенному Ферми. В зависимости от строения атомных ядер может иметь место закон Бозе или же закон Ферми; что же касается закона Максвелла, то при температурах, близких к абсолютному нулю, он не должен оправдываться. Соответственно трем законам распределения скоростей молекул идеального газа мы будем различать три разновидности идеального газа: *идеальный газ Максвелла, идеальный газ Бозе и идеальный газ Ферми*.

Распределение скоростей молекул по законам Бозе и Ферми только при крайне низких температурах отличается от максвеллова распределения; при обычных, а также и при высоких температурах все три закона распределения скоростей