

ПРОСТЕЙШИЕ ВОПРОСЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ ВЕЩЕСТВА

* *

§ 58. Введение

1. Идея об атомном строении вещества возникла в глубокой древности. Она в различной форме высказывалась и развивалась многими исследователями на протяжении веков. Однако до начала 20 века атомная гипотеза оставалась лишь гениальной догадкой, не имевшей прямых экспериментальных доказательств. До середины 19 века конкретные представления об атомах и молекулах, а также физические теории, создававшиеся на их основе, были довольно наивными и относились скорее к области фантазии, чем к науке. Атомы представляли себе, например, как шарики с крючками, посредством которых они сцепляются друг с другом, или как шестеренки с зубцами, с помощью которых передается вращение от одного атома к другому. Законы механики Ньютона по существу не использовались. Все рассуждения носили качественный характер и основывались на сомнительных предположениях. Исключением была работа Даниила Бернулли (1738 г.), давшего не только качественное, но и количественное объяснение давления газа, по существу не отличающееся от современного. Горьчим сторонником и пропагандистом молекулярно-кинетической теории вещества был М. В. Ломоносов (1711—1765). На основе этой теории Ломоносов предсказал существование абсолютного нуля температуры; указал, что закон Бойля—Мариотта не может быть абсолютно точным законом — от него при достаточно больших сжатиях газов должны наблюдаться отступления.

2. В начале 19-го века атомно-молекулярная гипотеза получила убедительное подтверждение в химии в результате открытия *закона постоянства состава и закона кратных отношений*. Согласно первому из этих законов *весовые количества химических элементов, из которых состоит то или иное химическое соединение, находятся во вполне определенном отношении*. Так, один грамм водорода, чтобы образовать воду, должен соединиться с 8 граммами кислорода. Если отношение весовых количеств водорода и кислорода не равно 1 : 8, то излишек одного из этих химических элементов в реакцию не вступает.

Закон кратных отношений относится к таким реакциям, в которых два химических элемента *A* и *B* могут образовывать друг с другом не одно, а несколько химических соединений. Он утверждает, что *весовые количества элемента B, вступающие в химические*

соединения с одним и тем же весовым количеством элемента А, находятся в отношении небольших целых чисел. Так, водород при соединении с кислородом может образовывать не только воду H_2O , но и перекись водорода H_2O_2 . Весовые количества кислорода, приходящиеся на одно и то же количество водорода в этих двух соединениях, относятся как 1 : 2. Еще лучшую иллюстрацию закона кратных отношений дают соединения азота с кислородом:

Семь граммов азота, соединяясь с

4 г	кислорода,	образуют	11 г	закиси азота N_2O ,
8 г	»	»	15 г	окси азота NO ,
12 г	»	»	19 г	азотистого ангидрида N_2O_3 ,
16 г	»	»	23 г	двуокси азота NO_2 ,
20 г	»	»	27 г	азотного ангидрида N_2O_5 .

Весовые количества кислорода, приходящиеся на одно и то же количество азота (7 г), в этих соединениях относятся как

$$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Вряд ли возможно объяснить эти закономерности, не пользуясь представлением об атомах вещества. Объяснение, данное английским химиком Дальтоном (1766—1844), состоит в том, что в химических реакциях атомы различных веществ соединяются друг с другом в более сложные образования — молекулы, причем все молекулы химически чистого вещества построены совершенно одинаково. Вопрос о числе атомов в молекулах различных химических соединений удалось удовлетворительно решить на основе эмпирически найденного закона Гей-Люссака и предложенной для его объяснения гипотезы, получившей позднее название закона Авогадро. Согласно закону Гей-Люссака *объемы газов (при одинаковых давлениях и температурах), вступающие в химические реакции друг с другом, а также объемы получающихся химических соединений в газообразном состоянии (при тех же давлениях и температурах) относятся между собой как целые и притом небольшие числа.* Для объяснения этого закона Авогадро выдвинул гипотезу, по которой *равные объемы различных газов при одинаковых давлениях и температурах содержат одно и то же число молекул.* На этой гипотезе основаны в химии методы определения *атомных и молекулярных весов.* Ее строгое доказательство позднее было дано в кинетической теории газов. Значение атомно-молекулярной гипотезы в химии трудно переоценить. Без нее был бы невозможен быстрый прогресс этой науки в 19-м веке.

3. В физике строго научное развитие молекулярной теории началось примерно со второй половины 19-го века, главным образом благодаря трудам Клаузиуса, Максвелла (1831—1879) и Больцмана (1844—1906), в которых были заложены основы *кинетической*

теории газов. О внутреннем строении атомов и молекул, а также о силах, с которыми они взаимодействуют между собой, в то время ничего не было известно. Основоположники кинетической теории газов пользовались упрощенными, идеализированными моделями этих частиц. Молекулы и атомы они рассматривали как идеально твердые шарики или как материальные точки, взаимодействующие друг с другом центральными силами. Успехи теории были связаны не с этими идеализированными моделями, имеющими ограниченную область применимости, а с тем, что теория строилась на основе общих принципов механики Ньютона: законах сохранения импульса и энергии, оправдавших себя не только для макроскопических тел, но и для микроскопических объектов, подчиняющихся квантовой механике. Широко использовались математические методы, в частности, методы *математической теории вероятности*. Существенно также, что теория развивалась под постоянным контролем опыта. Такая теория выгодно отличалась от паивных умозрительных построений предшествовавших атомистов.

4. До 20-го столетия на атомы смотрели как на мельчайшие неделимые частицы вещества. Это представление оказалось неверным. Атом является сложной системой, состоящей из ядра и окружающей его электронной оболочки. Атомизм проявляется не в том, что атомы неделимы, а в том, что все атомы, равно как и все простейшие (так называемые элементарные) частицы рассматриваемого вида *абсолютно тождественны* и характеризуются *вполне определенными признаками* — *массой, зарядом ядра, излучаемым спектром* и пр. Подобной тождественности в области макромира не существует — в макромире нет двух абсолютно одинаковых тел. Атомизм проявляется также в том, что внутренние состояния атомов не непрерывны, а *дискретны*. Энергия атома, например, может принимать не непрерывный, а лишь дискретный ряд значений. Дискретные значения энергии атома называются его *энергетическими уровнями*. Обычно атом находится в так называемом *нормальном состоянии*, в котором его энергия минимальна. Для того чтобы перевести атом в ближайшее *возбужденное состояние*, требуется внешнее воздействие и затрата энергии. Если этой энергии недостаточно, то после прекращения воздействия внутреннее состояние атома окажется в точности таким же, каким оно было до воздействия. Дискретность возможных состояний атомных систем и является той физической, хотя ранее и не осознававшейся причиной, которая позволила химикам прийти к представлению о неделимости атомов и дала возможность физикам в кинетической теории газов рассматривать атомы и молекулы как неизменяемые материальные точки или идеально твердые шарики. Однако при увеличении энергии внешних воздействий, например, при повышении температуры газа, такие представления становятся недействительными. Так, при температурах порядка 1000—3000 К молекулы начинают

диссоциировать, т. е. распадаться на атомы. При температурах порядка 10 000 К и выше начинается *ионизация*, т. е. распад атомов на ионы и электроны. При температурах порядка десятков и сотен миллионов кельвинов начинаются *термоядерные реакции*, т. е. процессы слияния и распада атомных ядер. Мы широко будем пользоваться классическими моделями кинетической теории газов. Однако при этом необходимо иметь в виду границы применимости таких моделей.

§ 59. Давление газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории

1. Молекулы взаимодействуют друг с другом посредством молекулярных сил. На далеких расстояниях — это силы притяжения, убывающие с увеличением расстояния, на близких — силы отталкивания, быстро возрастающие при сближении молекул. Расстояние между центрами сблизившихся молекул, на котором силы притяжения переходят в силы отталкивания, принимается за диаметр молекулы. В газах при нормальных условиях средние расстояния между молекулами еще велики по сравнению с их диаметрами. На таких расстояниях молекулярные силы очень слабы и не играют существенной роли. Молекулярные силы проявляются лишь на близких расстояниях порядка диаметров молекул. Под действием этих сил скорости сблизившихся молекул претерпевают значительные изменения как по величине, так и по направлению. Взаимодействия молекул на близких расстояниях называют *столкновениями*. Между двумя последовательными столкновениями молекула газа движется практически свободно, т. е. прямолинейно и равномерно. При каждом столкновении молекула газа почти мгновенно меняет направление своего движения, а затем движется с новой скоростью опять прямолинейно и равномерно, пока не произойдет следующее столкновение. Если газ в целом находится в покое (например, заключен в закрытом сосуде), то в результате столкновений устанавливается хаотическое движение, в котором все направления движения молекул равновероятны. Оно называется *тепловым движением*. Чем более разрежен газ, тем длиннее средний путь, проходимый молекулой между двумя последовательными столкновениями. Для достаточно разреженного газа, заключенного в сосуд, можно в первом приближении пренебречь размерами молекул и столкновениями их друг с другом. Надо учесть только столкновения молекул со стенками сосуда, в который газ заключен. В этом приближении молекулы газа могут рассматриваться как материальные точки, не взаимодействующие между собой и движущиеся прямолинейно и равномерно между каждыми двумя последовательными столкновениями со стенками сосуда. Такая простейшая модель приводит к законам идеальных газов. Чтобы показать это, надо выяснить молекулярный смысл давления, температуры и внутренней энергии газа.