

# ЧАСТЬ II

## ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

---

### ГЛАВА V

#### ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

##### § 13. Введение. Опытное обоснование молекулярно-кинетической теории

Многие твердые и жидкие тела, такие, например, как стекло, вода, представляются нам совершенно однородными. Они непроницаемы, почти несжимаемы. Отсутствие видимых неоднородностей, пор между частицами вещества приводит к обманчивому представлению о том, что эти, а может быть, и все твердые и жидкие тела, сплошь заполняют занимаемую ими часть пространства, что их вещество распределено в этом пространстве непрерывно.

Газы в этом смысле заведомо отличаются от твердых тел. Они могут сжиматься и способны заполнять любой предоставленный для них объем. Это обстоятельство заставляет думать, что газы состоят из малых обособленных друг от друга частиц. В то же время переходы тел из одного агрегатного состояния в другое, например испарение воды, приводят к распространению подобных представлений и на жидкие и твердые тела.

Еще задолго до нашей эры, в период расцвета древних культур возникло учение о мельчайших частицах, из которых построено любое вещество.

Одна из древнеиндийских философских школ учила, что вечные части вселенной состоят из четырех элементов: воды, земли, огня и воздуха. Частички этих элементов вечны и несотворимы, они непротяженны, и в то же время их разнородная природа составляет причину протяженности возникающих соединений этих частичек.

Древнегреческие философы Анаксагор и Демокрит считали, что любое вещество состоит из мельчайших неделимых частиц — а т о м о в (атом — греческое слово, означающее «неделимый»). Разнообразие веществ, имеющих в природе, объясняется не разнообразием различных сортов атомов, но разнообразием различных соединений этих атомов (теперь мы называем такие соединения

молекулами). Атомы невидимы и необнаружимы в отдельности только вследствие своей чрезвычайной малости. Именно в силу этого огромная совокупность атомов, образующая твердое или жидкое тело, внушает нам представление о непрерывности этих тел. Атомы находятся в непрерывном движении, соединения их могут распадаться, превращаясь в другие соединения, что и объясняет наблюдаемые нами превращения веществ (теперь мы называем такие перестройки молекул химическими превращениями веществ).

Существенный прогресс атомистической теории в XVIII веке обязан М. В. Ломоносову. Особой его заслугой является то, что он включает в круг вопросов, находящих свое объяснение в атомной теории, совершенно, казалось бы, чуждые ей вопросы. Так, Ломоносов объясняет тепловые явления как результат движения мельчайших частиц вещества, отрицая наличие каких-то специфических невесомых тепловых материй, привлекавших затем еще в течение века для объяснения тепловых явлений.

Настоящая часть курса посвящена молекулярной физике и основам теории теплоты — термодинамике. Молекулярная физика изучает те свойства вещества, которые обусловлены его молекулярным строением. В ней рассматриваются превращения вещества, связанные с изменением энергии молекул, изменения агрегатного состояния тел и т. д.

При этом мы исключаем из рассмотрения те явления, которые связаны с изменением состава, перестройкой молекул, что является в значительной степени областью химии.

Выделенный таким образом круг вопросов охватывается единым методом рассмотрения, единой теорией, носящей название молекулярно-кинетической теории вещества. Тепловые явления, в соответствии с идеями Ломоносова, будут трактоваться также с точки зрения молекулярно-кинетической теории вещества.

Перечислим коротко те явления, которые подтверждают правильность исходных идей молекулярно-кинетической теории.

1. Высокая сжимаемость газов свидетельствует о наличии больших расстояний между молекулами газа.

2. Стремление газа занять любой, сколь угодно большой, предоставленный в его распоряжение объем свидетельствует о том, что молекулы газа движутся независимо друг от друга.

3. Взаимное проникновение соприкасающихся газов — диффузия газов — показывает, что молекулы одного газа движутся в «пустотах» между молекулами второго газа.

4. Смешение жидкостей, растворение твердых тел в жидкостях также объясняются перемешиванием молекул разных сортов. При этом существенно, что объем смеси может отличаться от суммы объемов несмешанных веществ, что свидетельствует о различной компактности молекулярных систем. Так, при смешении  $100 \text{ см}^3$

воды и 100 см<sup>3</sup> спирта получается не 200, но 196 см<sup>3</sup> смеси: в смеси молекулы распределились компактнее, чем раньше. К этому же кругу вопросов относятся и явления испарения жидких и твердых тел.

5. Давление газа на стенки сосуда, в котором он заключен (или на поверхность тела, введенного в газ), объясняется ударами молекул газа. Повышение давления при увеличении плотности газа (при его сжатии) объясняется увеличением относительного числа молекул, бомбардирующих поверхности, ограничивающие газ. Точно так же увеличение давления с повышением температуры объясняется увеличением скорости молекул, что приводит к учащению их столкновений со стенками сосуда и к увеличению «силы» удара.

6. Прихотливое движение мельчайших твердых частиц, взвешенных в жидкости или газе, — броуновское движение — объясняется неуравновешенностью ударов, испытываемых броуновской частицей со стороны молекул жидкости (газа). В силу малости размеров и масс молекул их толчки могут привести в движение лишь очень легкие, броуновские, частицы.

Однако все эти качественные соображения не дают еще возможности судить о том, одинаковы ли молекулы вещества по массам и другим свойствам или же они представляют собой «осколки» веществ произвольных размеров. Ответ на этот вопрос был получен впервые с помощью химических исследований.

7. Напомним известный из школьного курса химии закон кратных отношений Дальтона. Согласно этому закону при соединении различных элементов количества соединяющихся веществ не произвольны, но могут находиться лишь в простых отношениях. Так, например, если соединять кислород и азот, то могут образоваться соединения, содержащие на 7 весовых частей азота (N) разные, но находящиеся с ними в простых отношениях количества кислорода (O):

- 1) 7 г N + 1 × 4 г O → 11 г закиси азота,
- 2) 7 г N + 2 × 4 г O → 15 г окиси азота,
- 3) 7 г N + 3 × 4 г O → 19 г ангидрида азотистой кислоты,
- 4) 7 г N + 4 × 4 г O → 23 г двуокиси азота,
- 5) 7 г N + 5 × 4 г O → 27 г ангидрида азотной кислоты.

Закон кратных отношений легко объяснить, если предположить, что мельчайшие частицы химически простых веществ — атомы — одинаковы по массе и свойствам (в том же курсе мы увидим, что вывод о тождественности массы атомов данного элемента нуждается в некоторых ограничениях, однако пока что мы не будем учитывать этого).

8. Опыт показывает, что в равных объемах газа при одинаковых давлениях и температурах находится одинаковое число молекул.

Действительно, можно убедиться, что литр кислорода при соединении с углеродом дает литр углекислого газа (*при том же давлении и температуре*). При горении углерода на образование каждой молекулы  $\text{CO}_2$  идет одна молекула кислорода —  $\text{O}_2$ , следовательно, молекул  $\text{CO}_2$  образуется столько же, сколько было молекул  $\text{O}_2$ . Так как в результате соединения кислорода с углеродом число молекул газа не меняется, сохраняется и объем газа. Многочисленные опыты подобного рода позволили Авогадро сформулировать закон, носящий его имя:

*В равных объемах газа, при равных температурах и давлениях содержится равное число молекул газа.*

В 1738 г. Д. Бернулли, исходя из молекулярно-кинетических представлений, дал простой качественный вывод закона Бойля — Мариотта. Однако настоящая количественная разработка молекулярно-кинетической теории началась лишь спустя 100 лет, когда представления об атомах и молекулах получили подтверждение в перечисленных выше химических закономерностях. Работами Р. Клаузиуса, Д. Максвелла, Л. Больцмана, Д. Гиббса и других ученых во второй половине XIX века был создан изящный математический аппарат так называемой *статистической физики*, позволивший теоретически вывести многие известные количественные закономерности и связать друг с другом разнородные на первый взгляд физические явления.

И все же, несмотря на большие успехи молекулярно-кинетической теории, ей приходилось базироваться лишь на ряде перечисленных выше косвенных доказательств ее основных положений. Отсутствие прямых опытных доказательств существования атомов и молекул позволило представителям идеалистической школы Маха и Оствальда в физике длительное время бороться против материалистических идей молекулярно-кинетической теории. Утверждая реальность только наших ощущений, а не окружающего нас мира, Мах и Оствальд отрицали также существование атомов и молекул, как недоступных, по их мнению, прямому наблюдению. Эти идеалистические воззрения нанесли в свое время большой вред развитию физики.

Прошло, однако, совсем немного времени, и в самом начале XX века рядом блестящих экспериментов было наглядно доказано реальное существование атомов и молекул. Эти эксперименты были поставлены в связи с замечательными теоретическими работами Эйнштейна и Смолуховского.

В результате этих работ атомистическая гипотеза утвердилась в виде общепризнанной теории. Они явились первым этапом блестящего развития физики первой половины нашего века.

В 1909 г. Перрен измерил число Авогадро, т. е. число молекул в одном моле. Таким образом удалось «пересчитать» молекулы и определить их массу. Дальнейшие опыты позволили измерить

скорости газовых молекул и их диаметры (см. гл. VI). Наконец, применение электронного микроскопа и электронного микропроектора позволило в последние годы сфотографировать отдельные крупные молекулы органических веществ. В настоящее время физиками достаточно подробно изучены и отдельные части атомов, и состав атомных ядер (том III).

Изучение закономерностей движения малых — микроскопических — частиц в XX веке обогатило молекулярно-кинетическую теорию, привело к некоторому пересмотру ее основ и к созданию современной так называемой квантовой статистической физики (некоторые сведения о которой будут даны в томах II и III).

Здесь мы изложим некоторые основные идеи современной молекулярно-кинетической теории вещества и их применение к объяснению ряда свойств газов и общих закономерностей тепловых явлений.

Мы будем исходить из следующих трех основных положений.

1. Все тела состоят из мельчайших частиц — атомов и молекул.

2. Атомы и молекулы находятся в состоянии непрерывного движения.

3. Молекулы различных веществ по-разному взаимодействуют между собой. Взаимодействие это существенно зависит от типа молекул и от расстояний между ними. В частности, зависимостью молекулярных сил от межмолекулярных расстояний объясняется качественное различие разных агрегатных состояний тел (газ, жидкость, твердое тело).

В дальнейшем мы будем различать два вида движения: движение тела как целого (камня, жидкости или газа в сосуде) и хаотическое движение молекул тела, присходящее независимо от того, движется ли тело как целое или нет. Для краткости будем именовать хаотическое движение молекул тела тепловым движением.

Тепловое движение мы будем характеризовать средней кинетической энергией одной молекулы  $\epsilon_{\text{кин}}$ , а взаимодействие между молекулами — потенциальной энергией взаимодействия  $u_{\text{пот}}$ .

В твердых телах молекулы расположены близко друг к другу, и поэтому свойства этих тел существенно зависят от величины  $u_{\text{пот}}$ . Например, бóльшая прочность кристалла кварца по сравнению с кристаллом сахара указывает на то, что энергия взаимодействия  $u_{\text{пот}}$  между молекулами кварца значительно больше, чем  $u_{\text{пот}}$  для молекул сахара.

Плотность газов при обычных давлениях и температурах в тысячи раз меньше плотности твердых и жидких тел. Это свидетельствует о том, что в газе средние расстояния между молекулами примерно в  $\sqrt[3]{1000} = 10$  раз больше, чем в конденсированных телах. При таких расстояниях между молекулами можно ожидать,

что их взаимодействие будет играть очень малую роль, иными словами, средняя кинетическая энергия молекул  $\epsilon_{кин}$  будет значительно больше абсолютного значения средней потенциальной энергии  $|u_{пот}|$ .

Таким образом, различные вещества отличаются по своим свойствам в силу различия их межмолекулярного взаимодействия, характеризуемого видом и величиной  $u_{пот}$ . Вследствие быстрого изменения  $u_{пот}$  с изменением расстояния между молекулами свойства вещества резко меняются при изменении агрегатного состояния.

При достаточно больших расстояниях между молекулами газа, т. е. в случае достаточно разреженных газов, энергией межмолекулярного взаимодействия  $u_{пот}$  можно вообще пренебрегать. Это означает, что *физические свойства достаточно разреженных газов не должны зависеть от их химической природы*. Конечно, здесь имеются в виду те свойства, которые не зависят от масс молекул, различных для разных веществ.

Мы будем в дальнейшем широко пользоваться идеализированной моделью газа, у которого  $u_{пот} = 0$  и, следовательно, энергия которого равна сумме кинетических энергий его молекул. Такой газ называется идеальным газом.

Условие  $u_{пот} = 0$  означает, что межмолекулярные взаимодействия сводятся к соударениям между молекулами. Из сказанного выше следует, что достаточно разреженные газы можно приближенно считать идеальными.

Начиная с XVII века, опытами был установлен целый ряд общих законов газового состояния, которые будут перечислены в следующем параграфе.

#### § 14. Опытные газовые законы. Уравнение Менделеева — Клапейрона

Обозначим через  $M$  массу газа, заключенного в объеме  $V$ ,  $t$  — его температуру и  $p$  — давление (в системе СИ давление измеряется в паскалях (Па) и барах (бар);  $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$ ;  $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ;  $1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ бар}$ ).

1. Закон Бойля (1662 г.) и Мариотта (1676 г.), установленный ими экспериментально: *Произведение давления газа на занимаемый им объем при постоянной температуре есть величина постоянная:*

$$pV = \text{const} \quad \text{при} \quad t = \text{const} \quad \text{и} \quad M = \text{const}. \quad (14.1)$$

2. Законы Гей-Люссака (1802 г.): *Давление газа при постоянных  $M$  и  $V$  меняется с температурой линейно:*

$$p_t = p_0(1 + \alpha t) \quad \text{при} \quad V = \text{const} \quad \text{и} \quad M = \text{const}, \quad (14.2)$$

*и объем газа при постоянных  $M$  и  $p$  меняется с температурой*