

Складывая почленно равенства (14.17), найдем полное давление

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots + \frac{M_n}{\mu_n} \right) \frac{RT}{V}.$$

Отсюда

$$pV = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots + \frac{M_n}{\mu_n} \right) RT. \quad (14.18)$$

Полученная формула является математическим выражением закона Дальтона: *полное давление газа равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в смесь*. Сумма в скобках (14.18) представляет собой полное число молей всех газов, заключенных в объеме V .

В технической термодинамике и теплотехнике пользуются индивидуальными газовыми постоянными $B_i = R/\mu_i$, так что закон Дальтона принимает вид

$$pV = (M_1 B_1 + M_2 B_2 + \dots + M_n B_n) T. \quad (14.19)$$

Сравнивая (14.19) с (14.12) или (14.14), мы видим, что смесь идеальных газов также подчиняется уравнению Менделеева — Клапейрона. Произведение объема газа V на его давление p численно равно произведению полного числа молей газа $\sum_i \frac{M_i}{\mu_i}$ в этом объеме на универсальную газовую постоянную R и абсолютную температуру T .

Для одного моля газа ($M/\mu = \nu = 1$) уравнение Менделеева — Клапейрона принимает особенно простой вид:

$$pV = RT. \quad (14.20)$$

§ 15. Хаотичность молекулярного движения

Кинетическая теория идеальных газов должна объяснить свойства газов, в том числе приведенные выше газовые законы. Примем, что молекулы газа движутся согласно законам механики, изложенным в первой части этого тома. Не означает ли это, что задача о свойствах газа и его поведении в тех или иных условиях является просто задачей механики — механики большого числа частиц? Не следует ли считать, например, что все тепловые явления в газах сводятся к механическим, т. е. что возможна чисто механическая теория тепла?

Покажем, что такая точка зрения была бы ошибочной. Специфическими свойствами газов обладают системы, содержащие огромное число молекул. Так, в 1 см^3 воздуха при 0°C и атмосферном давлении содержится $2,687 \cdot 10^{19}$ молекул. Нельзя говорить о газе (в смысле применимости к нему газового уравнения состояния), если имеется в виду система, скажем, 3 или 15 молекул.

Свойства системы молекул не сводимы к свойствам отдельных молекул. Когда молекулы образуют систему, эта система проявляет новые качества, характеризуется новыми физическими величинами, с помощью которых нельзя описать движение отдельных молекул. Так, можно говорить о температуре газа, но нельзя говорить о температуре одной молекулы; упругость (давление) газа есть результат совместного действия всех молекул, несводимого только к «упругости» отдельных молекул (которые в этом смысле упругостью не обладают) и т. д.

Молекулы газа непрерывно движутся, сталкиваются друг с другом, меняя при каждом столкновении свою скорость по величине и направлению. При атмосферном давлении число столкновений, испытываемых молекулой, составляет несколько миллиардов в секунду. Если бы даже фантастическая задача о движении каждой из молекул газа была решена, мы не смогли бы еще сделать непосредственного заключения о свойствах газа как целого.

Особенности движения любой выделенной молекулы не характеризуют свойств газа. Направление движения, скорость, энергия молекулы, ее положение в пространстве все время меняются, в то время как макроскопические характеристики газа как единой системы — давление, температура — остаются неизменными. Следовательно, движение каждой отдельно взятой молекулы не только не может быть установлено, но и не представляет интереса для получения макроскопических параметров системы. То обстоятельство, что движение отдельной молекулы и столкновения между двумя молекулами происходят в соответствии с законами механики Ньютона, еще не означает, что систему молекул — газ — можно изучить с помощью методов механики. С помощью каких же методов можно приступить к изучению свойств газов?

Еще Д. Бернулли указывал, что с повышением температуры скорость молекул (а следовательно, и их кинетическая энергия) возрастает. О какой скорости идет речь? Очевидно, имеется в виду не случайное значение скорости какой-либо молекулы в какой-то момент времени. Речь идет об «устойчивой» характеристике скорости (и энергии) отдельно взятой молекулы — о средней ее скорости (энергии). Поскольку все молекулы газа тождественны по своим свойствам, эти средние величины будут характеризовать уже не только отдельно взятую молекулу, но будут относиться ко всем молекулам газа.

Средние величины вычисляются методами статистики. Раздел физики, в котором применяется в качестве метода исследования статистика, носит название статистической физики.

Хотя движение каждой молекулы в отдельности и подчиняется законам механики, но свойства огромной совокупности молекул, например газа, уже не могут быть объяснены на основе одних пред-

ставлений механики: для их объяснения приходится привлекать более общие представления и методы статистической физики.

Приведем примеры, которые покажут, что свойства огромных систем молекул действительно не могут быть объяснены в рамках чисто механических представлений. Подчеркнем еще раз — речь идет не о невозможности решить задачу о механическом движении очень большого числа частиц. *Речь идет именно о несводимости такой системы к механике, так как при образовании огромных систем молекул возникают новые качества, несводимые к механическим.*

Траектория материальной точки определяется силами, которые действуют на частицу, и начальными условиями — положением и значением вектора скорости в начальный момент времени. Обратно, по значению координат и вектора скорости материальной точки в заданный момент времени можно (при известных, конечно, силах) найти значение координат и вектора скорости в начальный момент времени. Для любой чисто механической системы можно установить совершенно однозначную связь между состояниями в любые фиксированные моменты времени.

Представим себе теперь, что в начальный момент времени весь газ находится в части сосуда I — половине (рис. 2.1, а) или трети (рис. 2.1, б), — отделенной от пустой части II перегородкой. Уберем перегородку. Газ распределится во всем объеме сосуда (рис. 2.1, в), причем на конечном состоянии газа — его давлении и температуре — никак не отражаются начальные условия. Обратно, по данному состоянию газа никак нельзя судить о его начальном состоянии.

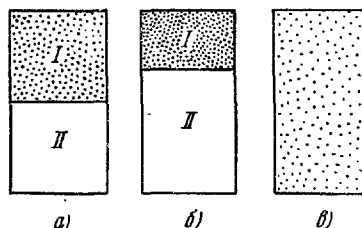


Рис. 2.1.

Состояние газа определяется только условиями в данный момент, но не зависит от начальных условий, что резко отличает газ от любых механических систем. Для газа в отличие от механических систем нельзя установить непосредственной связи между состояниями в разные моменты времени.

Механическое движение обратимо. Состояние же газа для любых реальных процессов оказывается необратимым. Как бы мы ни ставили потом снятую перегородку, газ, находившийся раньше во всем объеме, не соберется обратно в его части I (см. рис. 2.1). При соприкосновении двух тел, имеющих разные температуры, тепло переходит от горячего тела к холодному. Но нельзя так изменить состояние соприкасающихся тел, чтобы тепло начало само по себе переходить от холодного тела к горячему (см. ниже).

Все сказанное выше не означает, что для отдельных молекул мы отказываемся вообще рассматривать величины, отличающиеся

от средних. Кроме средних скоростей, например, мы будем рассматривать различные возможные скорости молекул.

Однако и это изучение будет производиться не методами механики, но методами статистической физики. При этом, конечно, не будет ставиться лишенный всякого интереса вопрос об истинном значении скорости какой-либо молекулы в некоторый момент времени. Мы будем выяснять, какая часть всех N молекул движется с данной скоростью c или проходит путь l между двумя столкновениями, сколько времени молекула обладала скоростью c и т. д.

В качестве исходного предположения примем гипотезу о хаотичности молекулярного движения. В простейшем случае отсутствия внешних сил будем считать, что при движении молекулы возможны любые ее положения в объеме, занятом газом, и ни одно из них (справа или слева, вверху или внизу) не обладает каким-либо преимуществом перед другими. В равной мере это относится и к возможным направлениям скоростей молекул — все направления равноправны, ни одно из них не обладает преимуществами перед другими. Будем считать также, что при движении отдельных молекул положение или скорость данной молекулы не сказывается на положении или скорости любой другой молекулы, т. е. что молекулы газа движутся независимо друг от друга. Это, конечно, не исключает их взаимодействия, например, при столкновениях, когда происходит перераспределение скоростей молекул.

Как уже упоминалось, не имея возможности (необходимости) определять точные значения ряда переменных величин (например, скорости данной молекулы в указанный момент времени), мы будем использовать средние значения этих величин. Но как определить среднюю скорость молекулы, если неизвестны ее истинные значения в различные моменты времени? Заменой истинных значений скорости нам послужат *вероятности того, что молекула такую-то долю времени обладает такой-то скоростью.*

Элементарные сведения о вероятности — одном из основных понятий статистической физики — приведены нами в Приложении I (стр. 328).

§ 16. Статистические закономерности. Распределение молекул по объему

Рассмотрим статистические закономерности распределения молекул идеального газа по объему заполняемого им сосуда. Разделим мысленно этот сосуд на две половины I и II, объемом V каждая (рис. 2.2). Проследим за возможными положениями произвольной молекулы, отмеченной на рис. 2.2 жирным кружочком. С точки зрения произведенного нами пространственного деления сосуда возможны лишь два различных состояния — когда молекула находится внутри части II (рис. 2.2, а) и вне ее, т. е. в части I