ГЛАВА VI

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

§ 17. Средняя скорость молекул. Поток молекул

Молекулы газа в каждый данный момент времени будут отличаться друг от друга не только своим местонахождением в сосуде, но и характером своего движения. Каждая молекула будет двигаться со своей скоростью $\mathbf{c}_i$, отличающейся от скоростей других молекул по величине и по направлению (рис. 2.7).

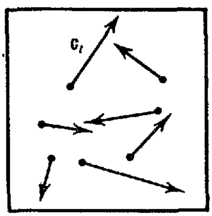

Рис. 2.7.

Если объем, занимаемый газом, неподвижен, то все направления движения молекул равновероятны. Преимущественное направление в движении молекул будет иметь место лишь при движении газа как целого.

Что же касается значений скоростей молекул по величине c_i, то различные скорости не равновероятны. Действительно, энергия (одноатомного) идеального газа E есть сумма кинетических энергий ε_i всех его N молекул:

$$E = \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m c_i^2. \qquad (17.1)$$

Сталкиваясь друг с другом, молекулы непрерывно обмениваются энергией, и в принципе мыслимо такое состояние газа, когда все его молекулы, за исключением одной, остановятся, а эта последняя будет двигаться с максимально возможной скоростью $c_{\text{макс}}$, определяемой из соотношения

$$\varepsilon_{\text{макс}} = \frac{1}{2} m c_{\text{макс}}^2 = E. \qquad (17.2)$$

Однако столь резко неоднородное распределение молекул по скоростям, так же как и резко неоднородные распределения молекул в пространстве, рассматривавшиеся нами в предыдущем параграфе, будет исключительно маловероятно и практически никогда не осуществится. С наибольшей вероятностью будут осуществляться состояния, при которых энергии различных молекул газа ε_i сравнительно близки друг к другу и мало отличаются от их среднего значения (средние значения физических величин мы будем обозначать черточкой, поставленной над буквой, обозначающей данную величину). Для средней энергии поступательного *) движения $\bar{\varepsilon}_{\text{пост}}$ имеем:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{пост}} = \frac{1}{2} m \frac{c_1^2 + c_2^2 + \ldots + c_N^2}{N} = \frac{1}{2} m\overline{c^2}. \tag{17.3}$$

Величина

$$\overline{c^2} = \frac{c_1^2 + c_2^2 + \ldots + c_N^2}{N}, \tag{17.4}$$

входящая в формулу (17.3), представляет собой средний квадрат скорости молекул газа. Извлекая из этой величины квадратный корень, мы получим величину, называемую *средней квадратичной скоростью*:

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + \ldots + c_N^2}{N}}. \tag{17.5}$$

Методами статистической физики так же, как в предыдущем параграфе, можно рассчитать вероятность различных распределений молекул по скоростям и вероятности различных значений скорости отдельной молекулы. Подобные расчеты требуют применения сложных методов математической статистики и теории вероятностей. Они показывают, что, как и следовало ожидать, наиболее вероятными являются макросостояния, при которых скорости отдельных молекул близки к средним.

Поэтому во всем дальнейшем изложении мы можем без существенных погрешностей оперировать непосредственно со средними величинами. Какие неточности возможны при замене истинных значений физических величин их средними, видно из следующего примера.

Средняя арифметическая скорость молекул газа определяется из соотношения

$$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2 + \ldots + c_N}{N}. \tag{17.6}$$

Сопоставляя (17.6) с (17.4) и (17.5), легко видеть, что средняя арифметическая величина скорости (кратко «средняя скорость»)

*) В случае многоатомных молекул следует учитывать и энергию их вращательного движения $\varepsilon_{\text{вращ}}$ (см. § 33).

не равна средней квадратичной. При нахождении последней по формуле (17.5) сравнительно небольшое число скоростей наиболее быстрых молекул при возведении в квадрат будет вносить непропорционально большой вклад в значение средней квадратичной скорости. Таким образом,

$$\sqrt{\overline{c^2}} > \bar{c}, \quad \text{или} \quad \overline{c^2} > \bar{c}^2. \qquad (17.7)$$

То, что средняя квадратичная величина всегда больше средней арифметической, может быть доказано в общем виде. (На численном примере: среднее арифметическое чисел 3 и 5 будет $\frac{3+5}{2} = 4$, а среднее квадратичное из этих величин $\sqrt{\frac{9+25}{2}} = \sqrt{17} = 4,12$, т. е. на 3% выше.) Для молекул идеального газа средняя квадратичная скорость превышает среднюю арифметическую примерно на 10%.

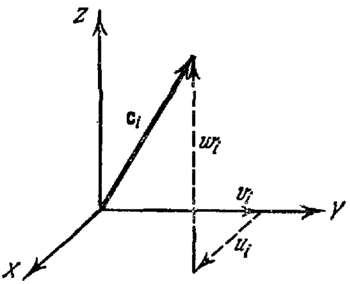

Рис. 2.8.

В последующих выводах вместо громоздких точных статистических расчетов мы будем пользоваться средними значениями физических величин. Как видно из предыдущего примера, полученные таким образом соотношения будут давать правильные качественные зависимости, но численные значения коэффициентов в некоторых случаях могут отличаться от истинных на 10—20%.

Вектор скорости i-й молекулы $\mathbf{c}_i$ может быть разложен на составляющие u_i, v_i и w_i по координатным осям, как это показано на рис. 2.8. Из обобщенной теоремы Пифагора следует, что

$$c_i^2 = u_i^2 + v_i^2 + w_i^2. \qquad (17.8)$$

Вычисляя среднее значение квадрата скорости, получим:

$$\overline{c^2} = \frac{c_1^2 + c_2^2 + \ldots + c_N^2}{N} =$$

$$= \frac{u_1^2 + u_2^2 + \ldots + u_N^2}{N} + \frac{v_1^2 + v_2^2 + \ldots + v_N^2}{N} + \frac{w_1^2 + w_2^2 + \ldots + w_N^2}{N},$$

откуда

$$\overline{c^2} = \overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}. \qquad (17.9)$$

При равной вероятности всех направлений скорости в пространстве средние квадраты составляющих скорости по координатным осям $\overline{u^2}$, $\overline{v^2}$ и $\overline{w^2}$ будут равны друг другу и

$$\overline{u^2}=\overline{v^2}=\overline{w^2}=\frac{1}{3}\overline{c^2}. \tag{17.10}$$

Коэффициент 1/3 здесь является абсолютно точным.

Представим теперь, что в стенке сосуда, перпендикулярной к оси OY, проделано отверстие площадью ΔS. Подсчитаем число молекул ΔN, попадающих в это отверстие и выходящих наружу за промежуток времени Δt. Обозначим число молекул в единице объема внутри сосуда через n.

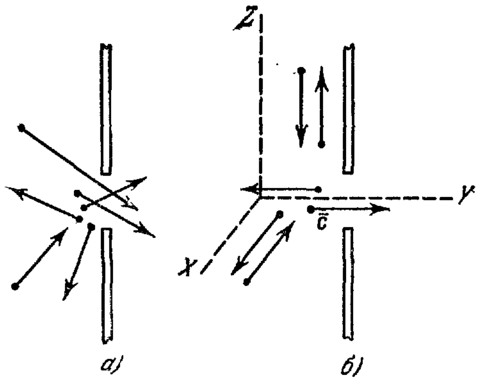

Рис. 2.9.

За рассматриваемый промежуток времени через отверстие будут вылетать молекулы с различными направлениями скорости, находившиеся к началу промежутка Δt на различных расстояниях от отверстия, в зависимости от величины их скорости (рис. 2.9, *а*). Для упрощения расчета примем, что все молекулы движутся с одной и той же скоростью $\bar{c}$. Далее, будем считать, что молекулы могут двигаться лишь в направлении координатных осей OX, OY и OZ. Вследствие равновероятности этих направлений движения, вдоль каждой из осей и, в частности, вдоль оси OY, будет двигаться лишь 1/3 общего числа молекул. Из этой доли половина молекул будет двигаться от отверстия внутрь сосуда, и, следовательно, лишь 1/6 молекул, находящихся в единице объема, будет двигаться в направлении отверстия и сможет выйти из сосуда (рис. 2.9, *б*).

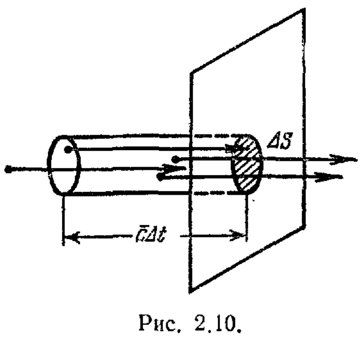

Рис. 2.10.

Для вычисления величины ΔN мысленно выделим в газе цилиндр с площадью основания ΔS и высотой $\bar{c}\Delta t$, равной пути, проходимому молекулой за время Δt (рис. 2.10). Тогда за время Δt через отверстие смогут пройти молекулы, находящиеся от него на расстоянии меньшем $\bar{c}\Delta t$, т. е. внутри выделенного цилиндра объемом $\Delta S\bar{c}\,\Delta t$. Общее число молекул в этом объеме $n\,\Delta S\bar{c}\Delta t$, но лишь 1/6 их движется вправо по направлению к отверстию и выйдет наружу. Таким образом, искомая величина ΔN равна

$$\Delta N = \frac{1}{6} n \Delta S \bar{c} \Delta t. \tag{17.11}$$

Площадка ΔS, для которой подсчитывается число проходящих через нее молекул ΔN, может быть расположена перпендикулярно к любой координатной плоскости, по любому произвольному направлению в пространстве, а также не у стенки, а в любом месте внутри сосуда.

Отношение

$$j = \frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} \tag{17.12}$$

представляет собой число молекул, проходящих за единицу времени через единицу площади в произвольном направлении. Из (17.11) и (17.12) следует, что поток молекул j равен

$$j = \frac{1}{6} n \bar{c}. \tag{17.13}$$

Полученный при таком упрощенном выводе коэффициент 1/6 в этом соотношении уже не является абсолютно точным. Точный статистический расчет приводит к более правильному значению этого коэффициента, равному 1/4. Естественно, что если заменить в соотношении (17.13) среднюю скорость $\bar{c}$ на среднюю квадратичную $\sqrt{\overline{c^2}}$ или на среднее значение абсолютной величины составляющей скорости в данном направлении $|\bar{v}|$, то численное значение коэффициента должно будет соответственно измениться.

§ 18. Основное уравнение кинетической теории газов

Основным уравнением кинетической теории газов принято называть уравнение, устанавливающее связь между давлением газа, его объемом и энергией. Сила давления газа на стенку сосуда складывается из взаимодействий многочисленных молекул, все время ударяющихся об эту стенку и отскакивающих обратно. Благодаря хаотичности молекулярного движения в отдельные моменты число ударяющих молекул и их скорости будут, вообще говоря, различными и несколько отличающимися в ту или другую сторону от средних значений этих величин.

Применяя сверхчувствительный манометр, мы могли бы обнаружить непрерывные колебания (флуктуации) давления около некоторого среднего значения $\bar{p}$, как это изображено на рис. 2.11. При малом числе молекул N флуктуации давления $\Delta p = p - \bar{p}$ будут сравнимы с величиной самого давления p, и в предельном