

жется вправо по направлению к отверстию и выйдет наружу. Таким образом, искомая величина ΔN равна

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

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

$$j = \frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} \quad (17.12)$$

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

$$j = \frac{1}{6} n \bar{c}. \quad (17.13)$$

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 $\sqrt{\bar{c}^2}$ 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 ударяющихся 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

случае одной молекулы потеряет всякий смысл само понятие давления, так же как и понятие плотности газа или среднего числа молекул в единице объема. При большом же числе молекул эти флуктуации будут относительно малы и, как было указано в § 16,

$$\frac{\Delta \bar{p}}{\bar{p}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (18.1)$$

В этом случае отклонения мгновенных измеряемых значений давления p от среднего \bar{p} будут ничтожно малы и мы сможем считать, что давление газа на стенки сосуда практически постоянно и равно среднему значению

$$p = \bar{p}. \quad (18.2)$$

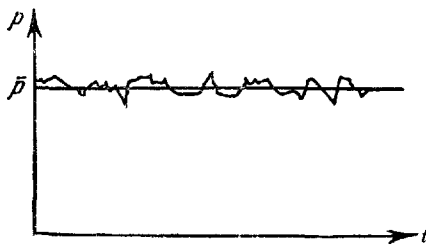


Рис. 2.11.

Основное уравнение кинетической теории будем выводить для идеального газа.

Дадим теперь строгое определение идеального газа. Выше (§ 16) мы называли идеальным газ, подчиняющийся уравнению Менделеева — Клапейрона. Было показано, что это имеет место, если межмолекулярные расстояния таковы, что потенциальной энергией взаимодействия между молекулами можно пренебречь. Чем меньше эта энергия взаимодействия между молекулами, тем лучше удовлетворяет газ уравнению Менделеева — Клапейрона, тем ближе он по своим свойствам к идеальному.

В соответствии с этим мы будем называть газ и д е а л ь н ы м, если потенциальную энергию взаимодействия между молекулами можно считать равной нулю. Будем считать, что все возможные взаимодействия между молекулами сводятся при этом к столкновениям, которые происходят только по закону удара абсолютно упругих шаров.

Полная энергия идеального газа сводится, следовательно, к сумме кинетических энергий всех его молекул.

Естественно, что для реальных газов полученные соотношения не будут точными. Однако при достаточном разрежении и не слишком низких температурах реальные газы по своим свойствам будут достаточно хорошо приближаться к идеальному. Следовательно, понятие идеального газа представляет собой абстракцию, сохраняющую основные наиболее важные черты газообразного состояния и отвлекающуюся от второстепенных, менее существенных характеристик последнего. К вопросу об отклонениях поведения реальных газов от уравнения состояния идеального газа мы вернемся ниже, в ч. III.

Выделим на поверхности сосуда достаточно малую площадку ΔS , чтобы можно было ее считать практически плоской.

Пусть все молекулы, находящиеся в сосуде, движутся с одной и той же скоростью c . Как было показано в предыдущем параграфе, лишь $1/6$ всех молекул в среднем движется по направлению к стенке, и о площадку за некоторый промежуток времени Δt будут ударяться

$$\Delta N = \frac{1}{6} n c \Delta S \Delta t \quad (18.3)$$

молекул.

При упругом ударе о стенку, масса которой бесконечно велика по сравнению с массой молекулы m , каждая молекула будет отскакивать обратно со скоростью $-c$ (рис. 2.12). Количество движения каждой молекулы будет при ударе меняться от начального значения $+mc$ до конечного $-mc$ на величину $(-mc) - (+mc) = -2mc$.

В силу закона сохранения количества движения это означает, что стенка сосуда получит импульс, равный по величине и обратный по знаку изменению импульса молекулы. Следовательно, приобретенный стенкой импульс равен $+2mc$.

Полное изменение количества движения молекул, ударяющихся о площадку ΔS в течение времени Δt , будет равно

$$-2mc \Delta N = -\frac{1}{3} n m c^2 \Delta S \Delta t. \quad (18.4)$$

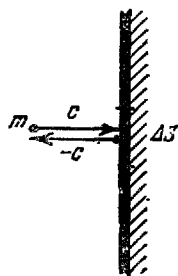


Рис. 2.12.

Средняя сила, с которой действуют ударяющиеся молекулы на площадку ΔS , составит $\Delta F = p \Delta S$, где p — сила, действующая на единицу площади, т. е. давление газа на стенку. По третьему закону динамики сила, с которой стенка действует на газ, будет равна $-\Delta F = -p \Delta S$, и импульс этой силы за рассматриваемый промежуток времени Δt составит:

$$-\Delta F \Delta t = -p \Delta S \Delta t. \quad (18.5)$$

По второму закону динамики изменение количества движения молекул, ударившихся о стенку, (18.4) должно быть равно импульсу силы (18.5), действовавшей на эти молекулы, т. е.

$$-p \Delta S \Delta t = -\frac{1}{3} n m c^2 \Delta S \Delta t. \quad (18.6)$$

Сокращая обе части этого равенства на $\Delta S \Delta t$, получим окончательно:

$$p = \frac{1}{3} n m c^2. \quad (18.7)$$

Если в выводе учесть, что скорости отдельных молекул c_i могут быть различными, то величину nc^2 следует заменить суммой квадратов скоростей каждой из молекул, находящихся в единице объема, т. е.

$$nc^2 \rightarrow \sum_{i=1}^{i=n} c_i^2.$$

Отсюда видно, что в (18.7) следует заменить c^2 на \bar{c}^2 :

$$c^2 \rightarrow \frac{\sum_{i=1}^{i=n} c_i^2}{n} = \bar{c}^2. \quad (18.8)$$

Учитывая (18.8), мы можем переписать (18.7) в виде

$$p = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2 = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_{\text{пост}}, \quad (18.9)$$

где средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы $\bar{\epsilon}_{\text{пост}}$ определена уравнением (17.3).

Полученное соотношение называется основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеального газа, или уравнением Клаузиуса.

Выведем ряд следствий из основного уравнения.

Число молекул в единице объема n можно заменить отношением полного числа всех молекул газа N , находящихся в сосуде, к его объему V , т. е.

$$n = \frac{N}{V}. \quad (18.10)$$

Производя эту замену, можно переписать (18.9) в виде

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_{\text{пост}}. \quad (18.11)$$

Далее, из определения средней энергии поступательного движения молекул и средней квадратичной скорости [см. (17.3) и (17.4)] следует, что

$$N \bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \sum_{i=1}^{i=N} \epsilon_{i \text{ пост}} = E_{\text{пост}}, \quad (18.12)$$

где $E_{\text{пост}}$ — суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Используя (18.12), можно основное уравнение переписать в виде

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{пост}}. \quad (18.13)$$

Следовательно, произведение объема газа на его давление численно равно $2/3$ кинетической энергии хаотического поступательного движения всех молекул газа, заключенных в этом объеме. Это соотношение связывает макроскопически наблюдаемые и измеряемые величины p и V с основной характеристикой $E_{\text{пост}}$ микроскопических движений, происходящих внутри газа и обуславливающих наличие давления его на стенку.

Обозначим через N_0 число Авогадро, т. е. число молекул в одной килограмм-молекуле любого газа. Если в объеме заключено $M/\mu = \nu$ кмоль газа, то общее число молекул равно

$$N = \frac{M}{\mu} N_0. \quad (18.14)$$

Подставляя это выражение в (18.11), получим:

$$pV = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{2}{3} N_0 \bar{\epsilon}_{\text{пост}}. \quad (18.15)$$

Сопоставим это уравнение с эмпирическим уравнением Менделеева — Клапейрона (14.12) для того же числа молей:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (18.16)$$

Учитывая (18.13), имеем:

$$\frac{2}{3} E_{\text{пост}} = \frac{M}{\mu} RT,$$

или

$$E_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \frac{M}{\mu} RT. \quad (18.17)$$

Таким образом, энергия идеального газа $E_{\text{пост}}$ (полная энергия, поскольку газ одноатомный и не обладает потенциальной энергией) прямо пропорциональна его абсолютной температуре.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы равна полной энергии газа, деленной на число молекул:

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{mc^2}{2} = \frac{E_{\text{пост}}}{(M/\mu) N_0}, \quad (18.18)$$

т. е. согласно (18.17)

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T. \quad (18.19)$$

Величины R и N_0 являются универсальными постоянными. Их отношение

$$\frac{R}{N_0} = k \quad (18.20)$$

также является универсальной постоянной и носит название постоянной Больцмана. При $R = 8,31$ кДж/(кмоль·К) и $N_0 = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹ имеем $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К = $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К.

Вводя постоянную Больцмана, мы можем переписать выражение для средней кинетической энергии одной молекулы (18.19) в виде

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (18.21)$$

Таким образом, оказывается, что средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул идеального газа прямо пропорциональна его абсолютной температуре и является мерой интенсивности теплового движения молекул при заданной температуре. Тем самым формула (18.21) выявляет молекулярно-кинетический смысл понятия температуры. *Температура тела есть количественная мера энергии теплового движения молекул, из которых состоит это тело.* Закономерная связь (18.21) между абсолютной температурой и средней кинетической энергией поступательного движения молекул идеального газа показывает, кроме того, что *при одинаковой температуре средние кинетические энергии молекул всех газов одинаковы, несмотря на различие масс молекул разных газов.*

Подставляя (18.21) в (18.9), мы можем преобразовать основное уравнение кинетической теории газов к виду

$$p = nkT, \quad (18.22)$$

связывающему давление газа p с концентрацией молекул n и абсолютной температурой T .

§ 19. Температура и методы ее измерения. Абсолютный нуль температуры

Остановимся более подробно на определении понятия температуры. Первоначальные представления о степени нагретости тел мы получаем из непосредственного чувственного опыта. Дотрагиваясь до нескольких тел, мы можем сказать, какое из них теплее, а какое — холоднее. Соответственно этому мы скажем, что первое из тел имеет более высокую температуру, чем второе.

Однако возможности нашего непосредственного восприятия весьма ограничены. Для определения температуры тел в большом диапазоне ее изменения, а также для точного количественного суждения о ней необходимо прибегать не к непосредственному ощущению, а к приборам.

Рассмотрим две какие-либо системы, состоящие из большого числа молекул (газы, жидкости или твердые тела). Приведем их в соприкосновение таким образом, чтобы они химически не реаги-