

Лекция 5

Часть II. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 4. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. СВОЙСТВА ГАЗОВ

До сих пор мы изучали простейшую, самую наглядную форму движения материи — механическое движение. Однако сами тела, рассматриваемые в механике Ньютона, как показывает опыт, имеют сложное строение. Такие явления, как нагревание, плавление, деформация и многие, многие другие, указывают, что внутри тел имеют место какие-то скрытые, более сложные формы движения материи. Можем ли мы их осмыслить? Можем ли проникнуть глубже в суть происходящих вокруг нас процессов? Как вообще устроено вещество? Ответить на эти вопросы, изучением которых и занимается молекулярная физика, на первый взгляд, очень трудно.

МИКРОСТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТЕЛ

§ 4.1. Основные положения МКТ

Оказывается — и в этом состоит одно из главных обобщений молекулярной физики, — несмотря на все многообразие окружающих нас объектов, устроены они, в принципе, одинаково. Громадное количество опытных фактов указывает на то, что:

- 1) все тела состоят из мельчайших частиц (называемых молекулами или атомами);
- 2) частицы эти непрерывно хаотически движутся;
- 3) частицы взаимодействуют друг с другом.

Утверждения эти носят название основных положений молекулярно-кинетической теории (МКТ). Мы не будем приводить многочисленные экспериментальные их подтверждения и отошлем читателя, например, к школьному учебнику физики. С точки зрения этих положений различия в свойствах веществ обусловлены различиями строения и характера взаимодействия их молекул. Однако не все характеристики микрочастиц сильно разнятся для различных веществ. Многие из них даже для резко различающихся по своим свойствам объектов оказываются весьма близкими.

§ 4.2. Общие характеристики движущихся молекул

1. Число Авогадро. В молекулярной физике для измерения количества вещества используется особая величина, называемая молем. Моль — это порция вещества, содержащая вполне определённое (очень большое) число молекул. Число это выбирают так, чтобы масса одного моля любого вещества, выраженная в граммах, численно равнялась массе одной молекулы данного вещества, выраженной в атомных единицах массы. Масса одного моля называется молярной массой μ . Например, масса одного моля воды приблизительно равна 18 граммам, для водорода $\mu = 2$ г/моль и т. д. Число молекул в одном моле вещества называется числом Авогадро и равно $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль¹.

Существует много способов (как прямых, так и косвенных) экспериментального определения числа Авогадро. Все они дают согласующиеся друг с другом значения N_a . Отметим одно из первых непосредственных измерений этого числа, выполненное в начале двадцатого столетия Резерфордом и Ройдсом. К тому времени была открыта радиоактивность, т. е. было обнаружено, что ряд элементов конца периодической системы самопроизвольно непрерывно испускают α -частицы, представляющие собой полностью ионизованные атомы гелия. Скорость этих частиц была настолько высокой, что при ударе практически каждой из них о (прозрачную) стенку сосуда (покрытую специальным составом), в котором находился радиоактивный препарат, наблюдалась слабая вспышка света. Подсчитав число таких вспышек за определённое время и измерив затем массу накопившегося за это время в сосуде гелия, можно было найти число Авогадро.

2. Оценка массы, размеров, скоростей молекул. Зная число Авогадро, можно легко пересчитать ряд характеристик, относящихся к макротелам (т. е. большим, состоящим из огромного множества частиц), в соответствующие параметры, относящиеся к одной молекуле.

Возьмём моль воды при нормальных условиях. Его масса m равна 18 г, и в нем содержится $6 \cdot 10^{23}$ молекул. Отсюда масса молекулы воды

$$m_0 = \frac{m}{N_a} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ г} \sim 10^{-23} \text{ г}.$$

Массы молекул самых легких и тяжелых неорганических соединений отличаются от m_0 в ту и другую сторону приблизительно на порядок.

Оценим теперь объём V_0 , приходящийся на одну молекулу воды:

¹Число Авогадро оказывается «не круглым» ввиду несогласованности выбора (физиками) единицы массы и (химиками) атомной единицы массы.

$$V_0 = \frac{V_{\mu}}{N_a} = \frac{18 \text{ см}^3}{6 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Если считать, что молекулы воды «плотно упакованы» (вода очень трудно сжимается), то отсюда можно получить характерный размер молекулы

$$l_0 = \sqrt[3]{V_0} = \sqrt[3]{3 \cdot 10^{-23}} \text{ см} = \sqrt[3]{30 \cdot 10^{-24}} \text{ см} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} \sim 10^{-10} \text{ м}.$$

Размеры молекул практически всех (неорганических) веществ имеют тот же порядок.

Оценку средней скорости хаотического движения частицы можно получить, зная её массу и среднюю кинетическую энергию, которая определяется, как мы увидим в дальнейшем, температурой тела. Оказывается, что при обычных температурах эти скорости составляют сотни метров в секунду.

§ 4.3. Строение твёрдых, газообразных и жидких тел

Жидкости, газы и твёрдые тела различаются прежде всего тем, насколько сильно связаны их частицы друг с другом. Связь эта осуществляется посредством сил, называемых силами межмолекулярного взаимодействия.

1. Силы межмолекулярного взаимодействия. Частицы, из которых состоят различные вещества, конечно, неодинаковы, а потому различными оказываются и силы их взаимодействия. Можно выделить, однако, общие, присущие всем молекулам черты этого взаимодействия.

Возьмём твёрдый стержень и попытаемся его сжать или растянуть. Он будет оказывать противодействие. Значит, при уменьшении расстояний между молекулами (сжатии) возникает сила отталкивания, а при увеличении (растяжении) — притяжения. Такой характер взаимодействия присущ молекулам всех веществ.

Теория и опыт показывают, что если выделить внутри каждой молекулы некоторую точку и условно принять её за центр молекулы, то силы и притяжения F_{np} , и отталкивания $F_{от}$ оказываются очень сильно зависящими от расстояния между центрами частиц r , причем зависимость эта может быть грубо представлена в виде некоторой (отрицательной) степени r :

$$F \sim r^m$$

Для сил притяжения в большинстве случаев $m = -7$, так что

$$F_{np} \sim \frac{1}{r^7}, \quad (1)$$

для сил отталкивания (в зависимости от типа молекулы) $m = -(9 \div 15)$ и

$$F_{om} \sim \frac{1}{r^9} \div \frac{1}{r^{15}} \quad (2)$$

Силы эти обязаны своим происхождением наличию у атомов и молекул электрических зарядов¹ и носят квантовый (не чисто электростатический) характер.

Таким образом, силы отталкивания значительно быстрее возрастают при уменьшении r , а потому превалируют на малых расстояниях. На достаточно больших расстояниях, наоборот, преобладают силы притяжения.

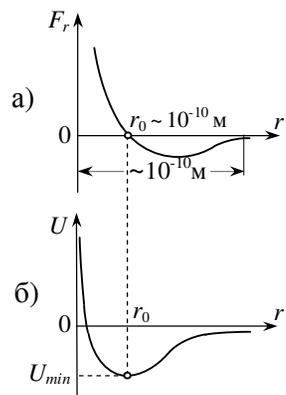


Рис. 1

Если условиться силы отталкивания считать положительными, а силы притяжения отрицательными (точнее, речь идет о радиальных проекциях сил), то качественно зависимость результирующей силы F_r взаимодействия между двумя молекулами от расстояния между их центрами может быть представлена в виде кривой на рис. 1, а. Заметно отличающиеся от нуля силы возникают на расстояниях порядка характерного размера молекулы 10^{-10} м. Координата r_0 соответствует положению равновесия молекулы (в поле своей «соседки»). Она того же порядка 10^{-10} м.

Опыт показывает далее, что силы межмолекулярного взаимодействия являются консервативными и могут быть, следова-

тельно, охарактеризованы кривой потенциальной энергии $U(r)$.

Рассмотрим две молекулы, одну из которых «закрепим» в начале координат. Выберем нуль потенциальной энергии на бесконечности и будем приближать оттуда вторую молекулу. Начиная с некоторого r , она «почувствует» действие силы притяжения, которая при дальнейшем приближении будет совершать положительную работу. Работа эта совершается за счёт убыли потенциальной энергии, так что кривая $U(r)$, начинаясь в нуле на бесконечности, пойдет (при уменьшении r) вниз (рис. 1, б). Чем ближе подойдет молекула к началу координат, тем большую работу совершит сила притяжения и тем «отрицательнее» станет потенциальная энергия. При $r = r_0$, однако, сила сменит знак (станет силой отталкивания), и дальнейшее сближение молекул, сопровождаясь работой против внутренних сил, начнет приводить уже к монотонному возрастанию $U(r)$. Таким образом, точка $r = r_0$ является точкой минимума потенциальной энергии. Эта

¹Как мы увидим в дальнейшем, сами молекулы, образующие вещества, имеют сложное строение. В их состав входят заряженные частицы (электроны и ядра), которые взаимодействуют посредством электростатических и ядерных сил.

точка — положение устойчивого равновесия молекулы.

2. Движение частиц в поле молекулярных сил. Рассмотрим произвольное тело, состоящее из огромного количества молекул. Выделим одну из них, находящуюся внутри тела, и проследим за её движением. Окруженная со всех сторон другими молекулами, она будет взаимодействовать уже не с одной частицей, а со многими, причем силы и энергия этого взаимодействия будут зависеть от их взаимного расположения (которое, в свою очередь, определяется силами, действующими на частицы). Все это приведёт к тому, что движение выделенной молекулы окажется довольно сложным. Однако *характер* этого движения, как показывает опыт, не изменится, и простая модель двух взаимодействующих частиц позволяет

получить результаты, качественно согласующиеся с экспериментом.

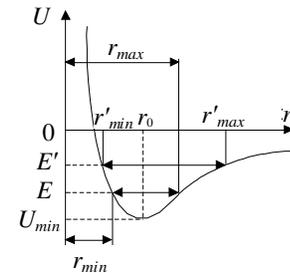


Рис. 2

Итак, рассмотрим две взаимодействующие молекулы, одна из которых (1) закреплена в начале координат, а другая (2) находится в её поле. Пусть потенциальная энергия их взаимодействия как функция расстояния между центрами частиц представлена на рис. 2. Аккуратно поместим молекулу 2 на расстоянии r_0 от начала координат. Она останется неподвижной, поскольку r_0 соответствует положению устойчивого равновесия (будет «лежать на дне» потенциальной ямы). Полная механическая энергия её

полная механическая энергия её

$$E_0 = W + U = U_{min} < 0,$$

ибо кинетическая энергия $W = 0$.

Увеличим теперь запас полной энергии молекулы (например, сообщив телу некоторое количество теплоты) до величины $E > U_{min}$ (см. рис. 2). Начнутся колебания частицы около положения равновесия. Полная энергия E будет оставаться постоянной:

$$E = W + U = const,$$

потенциальная и кинетическая же будут переходить друг в друга. Диапазон движения молекулы 2 — от r_{min} до r_{max} . В этих точках она будет останавливаться (в них $E = U$ и $W = 0$). В точке r_0 U минимальна, а значит, W и скорость максимальны.

Если еще увеличить уровень E , оставляя его отрицательным (E' на рис. 2), то размах колебаний частицы увеличится, но характер её движения не изменится (движение остается лимитным, т. е. происходящим в определённых пределах).

При дальнейшем нагревании тела E молекулы 2 может принять положительные значения, и тогда уже не найдется такого r_{max} , где $W = 0$, т. е. молекула «улетит» в бесконечность.

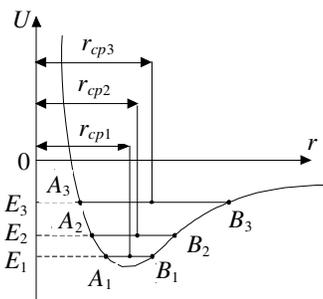


Рис. 3

колебаний значителен, и велика вероятность случайного «перескока» молекулы в новое (соседнее) положение равновесия. Этим объясняется текучесть жидкости, отличающая её от твёрдого тела.

Рассмотренный механизм позволяет качественно понять существование твёрдых, жидких и газообразных тел. При низких уровнях полной энергии молекул они колеблются около неизменных положений равновесия, образуя твёрдое тело. При положительных значениях E молекулы уже не захватываются соседними частицами и образуют газ. При близких к нулю отрицательных значениях полной энергии молекул получаются жидкости. В них частицы, как и в твёрдых телах, колеблются около положений равновесия. Однако размах их

§ 4.4. Тепловое расширение жидкостей и твёрдых тел. Температура

1. Механизм расширения. Рассмотрим вновь кривую энергии взаимодействия двух молекул $U(r)$ (рис. 3) и попытаемся объяснить с её помощью тепловое расширение тел.

При малых значениях полной энергии E_1 среднее расстояние между молекулами r_{cp1} , определяющее размеры или объём тела, дается серединой отрезка A_1B_1 , величина которого равна удвоенной амплитуде колебаний частицы. При большей энергии E_2 — серединой расположенного выше отрезка A_2B_2 и т. д. Ввиду несимметричности кривой $U(r)$ с повышением E середины соответствующих отрезков смещаются вправо, т. е. среднее расстояние между частицами возрастает. А это и значит, что тела при нагревании¹ расширяются².

Если взять твёрдый стержень длиной l и выделить вдоль его оси цепочку из N молекул и если при нагревании каждое звено цепочки удли-

¹Мы специально не определяем термин «нагревание». Пока он означает только, что к телу подводится некоторое количество энергии.

²Из этого правила есть исключения. Например, вода в интервале температур от 0 до 4°C ведёт себя аномально, что связано с перестройкой в этом интервале её молекул, т. е. с трансформацией функции $U(r)$.

нится на Δr , то, очевидно, сам стержень удлинится на $\Delta l = N \Delta r$, т. е. удлинение образца будет пропорционально его длине $l = N r_{cp}$. Относительное удлинение стержня будет равно относительному увеличению расстояния r_{cp} между его соседними молекулами:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta r}{r_{cp}},$$

и, очевидно, будет зависеть от свойств материала образца (вида функции $U(r)$) и подведенной энергии.

Таким образом, по относительному удлинению стержня, которое легко измерить на опыте, можно судить об энергии, переданной молекуле. Но как количественно определить эту энергию? Мы ведь не можем воспользоваться для этих целей понятиями механики, ибо движение молекул недоступно непосредственному наблюдению.

2. Температура. Для характеристики подведенной энергии вводят особую величину — температуру, в основу определения которой и кладут рассмотренный эффект удлинения стержня. Это удлинение связывают с изменением температуры простейшей зависимостью — прямо пропорциональной, т. е. полагают

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta t. \quad (3)$$

Здесь α — коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств материала образца, а t — температура, т. е. *величина, изменение которой определяется подводимой энергией и пропорционально относительному удлинению образца* (речь идет пока о температуре твёрдых тел и, по аналогии, жидкостей).

А что произойдет, если одну часть стержня нагреть сильнее другой и изолировать такой стержень от внешних воздействий? Опыт дает, что если подождать достаточно долго (чтобы все, что могло произойти, произошло), то температуры (т. е. относительные удлинения) различных частей стержня выравняются. Подобные изменения температур (удлинений) наблюдаются и в том случае, если расположить поблизости два стержня, один из которых нагреть, и систему изолировать: нагретый стержень будет со временем укорачиваться, а ненагретый — удлиняться. Поскольку описанные изменения длин связаны с подводом или отводом энергии, это означает, что в изолированной системе имеет место определённое перераспределение данной энергии, тенденция к её выравниванию. Механизм подобного выравнивания мы более подробно рассмотрим в следующей лекции. Пока же обобщим эти важнейшие опытные факты и будем считать, что при контакте любых разнородных объектов (в том числе и газов), если систему изолировать и подождать достаточно долго, их температуры выравниваются. Это значит, что если взять два (или более) тела, находящихся в контакте, и подвести к ним произвольное количество энер-

гии, то *по определению* изменения температур этих тел (выражающиеся, вообще говоря, если это твёрдые или жидкие тела, в различных их относительных удлинениях) будут равны:¹

$$\Delta t_1 = \Delta t_2 = \dots = \Delta t_n.$$

Состояние, в которое приходит любая изолированная система по прошествии достаточно большого времени, чтобы в ней закончились все изменения, называется состоянием теплового (температурного) или термодинамического равновесия. В этом состоянии температуры всех её частей (по определению) равны.

Отмеченное свойство температуры позволяет измерять её с помощью прибора, называемого термометром. Термометр — это, в принципе, стержень определённой длины, изготовленный из определённого (так называемого термометрического) вещества. Предварительно термометр необходимо проградуировать. Для этого его приводят в контакт с каким-либо объектом, находящимся в определённых (легко воспроизводимых) внешних условиях. В этих условиях объекту (и стержню) приписывают определённую температуру t_1 . Измеряют длину l_1 стержня и ставят ей в соответствие температуру t_1 . Затем выбирают другой (или тот же) объект в других внешних условиях, приписывают ему температуру t_2 и ставят её в соответствие другой длине l_2 стержня, находящегося в контакте с этим объектом. Температуру t_x произвольного объекта определяют, приводя термометр с ним в контакт и измеряя его длину l_x . В соответствии с (3)

$$\frac{t_x - t_1}{l_x - l_1} = \frac{t_2 - t_1}{l_2 - l_1},$$

или

$$t_x = t_1 + \frac{t_2 - t_1}{l_2 - l_1} (l_x - l_1).$$

Температуры t_1 и t_2 называются реперными точками. В зависимости от их выбора существует несколько шкал температур. Наиболее распространённой является температурная шкала Цельсия, в которой реперными точками служат температуры таяния льда (0°C) и кипения воды (100°C) при нормальном атмосферном давлении².

¹Для этого мы и ввели в определение температуры (3) некоторый произвольный коэффициент α , чтобы иметь возможность *приравнять* температуры различных контактирующих тел друг другу, приписав различие их относительных удлинений разнице их коэффициентов α .

²Единица температуры имеет специальное название — градус (хотя её можно было бы измерять, например, в сантиметрах).

Замечание 1. Выбрав какое-либо определённое вещество A в качестве термометрического и построив с его помощью эталонный термометр, проградуированный в соответствии с формулой (3), мы можем измерить для всех остальных веществ коэффициент α (называемый коэффициентом линейного расширения), снимая зависимость относительного удлинения образцов от показаний эталонного термометра. Коэффициенты эти оказываются весьма малыми ($\alpha \sim 10^{-5}$ 1/град) и непостоянными, несколько меняющимися с температурой. Отсюда ясно, что если взять стержень из другого эталонного термометрического вещества B и зависимость температуры от его удлинения, принять линейной, то показания термометров A и B , совпадая в реперных точках, во всех остальных, вообще говоря, будут несколько различаться. Свяzano это с индивидуальными особенностями взаимодействия молекул друг с другом в веществах A и B . Естественно попытаться выбрать в качестве термометрического такое вещество, в котором эти особенности проявлялись бы в наименьшей степени. Таким веществом, как это будет ясно из дальнейшего, является идеальный газ.

Замечание 2. Наряду с коэффициентом линейного расширения α вводят коэффициент объёмного расширения β , определяемый аналогично:

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta t, \quad (4)$$

где ΔV — изменение объёма V образца, вызванное повышением температуры на Δt . Нетрудно получить (рассматривая увеличение объёма куба с ребром l) связь между этими коэффициентами:

$$\beta \approx 3\alpha. \quad (5)$$

Тепловое расширение жидкости, очевидно, можно количественно характеризовать только коэффициентом β . Измерения дают для него порядок $\sim 10^{-3}$ 1/град. Благодаря разнице приблизительно на два порядка между β жидкостей и твёрдых тел и оказалось возможным создание современных жидкостных термометров.

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 4.5. Свойства газов

1. Термодинамические параметры. Изучение газов, как и любых других физических объектов, естественно начать с выбора тех параметров, которыми может быть охарактеризовано состояние этих объектов. Такие понятия механики, как импульс, сила и т. п., относящиеся к одной молекуле, здесь малоприменимы, поскольку, благодаря огромному количеству частиц, абсолютно нереально рассчитать, используя законы Ньюто-

на, движение каждой из них и затем результаты как-то усреднить¹. Нужно выбрать какие-то новые, не имеющие аналогов в механике параметры, характеризующие рассматриваемый макрообъект (т. е. объект, состоящий из очень большого числа микрочастиц) как-то «в среднем». Выбор этих параметров подсказывается опытом (в частности, нашими сведениями о строении веществ). Параметры, относящиеся к большой совокупности молекул и характеризующие их поведение в целом, называются *термодинамическими*.

Какими же термодинамическими параметрами может быть описано состояние газа? Один такой параметр мы рассмотрели в предыдущем параграфе — это температура. Под температурой газа мы понимаем (пока) температуру термометра, контактирующего с ним. К другим основным параметрам газа относятся его объём V (равный объёму сосуда, где находится газ, и никак не связанный с объёмом его молекулы), давление p (вызванное многочисленными ударами молекул о стенки сосуда) и масса m (равная, благодаря свойству аддитивности, сумме масс всех молекул).

2. Газовые законы. Опыт дает, что между величинами p , V и t существует определённая связь. Наиболее простой она оказывается в тех случаях, когда некоторые параметры фиксированы. Если рассмотреть данную (постоянную) массу газа и фиксировать еще один из параметров, то получим законы, связывающие два остальных. Законы эти названы именами ученых, экспериментально их открывших — Бойля, Мариотта, Гей-Люссака и Шарля, — и описывают поведение достаточно разреженных газов. Не имея возможности (ввиду нехватки времени) останавливаться на этих законах и отсылая читателя к школьному учебнику физики, отметим лишь два обстоятельства.

1. Закон Шарля, дающий зависимость $p(t)$ данной массы разреженного газа при постоянном объёме, в современной термометрии рассматривается не как опытный факт, а как количественное определение температуры: зависимость давления от температуры не оказывается, а *принимается* (абсолютно точно) линейной. На этом обстоятельстве основано использование газового термометра, в котором значения температуры определяются путем измерения давления газа.

2. Связь между величинами p , V и t оказывается проще, если ввести новую шкалу температур T (шкалу Кельвина), в которой размер градуса не меняется, а начало (ноль) сдвигается на 273° влево. Стало быть,

$$T^\circ\text{K} = t^\circ\text{C} + 273^\circ\text{C}. \quad (6)$$

При такой замене линейные зависимости переходят в прямо пропорциональные.

¹Наряду с техническими трудностями здесь есть ограничения принципиального характера: движение микрочастиц (молекул) не подчиняется законам Ньютона

Наиболее общим, связывающим сразу все отмеченные термодинамические параметры, является уравнение Менделеева — Клапейрона, которое выводится теоретически из перечисленных газовых законов с привлечением некоторых сведений из химии (закона Авогадро),

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (7)$$

где μ — молярная масса газа, а $R = 8,31$ Дж/(моль·град) — универсальная газовая постоянная.

§ 4.6. Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов

1. Модель идеального газа. Почему же свойства газов вне зависимости от их химического состава (если они являются достаточно разреженными) так схожи? Очевидно, строение их должно быть таковым, чтобы индивидуальные особенности молекул не сказывались на поведении газа как целого.

Характерным признаком, выделяющим газы среди других объектов, является их малая плотность. Она на несколько порядков меньше, чем у жидкостей и твёрдых тел. Рассмотрим в качестве примера воду и её пар. Моль воды (18 г) занимает объём 18 см³, а моль водяного пара при нормальных условиях (как и моль любого газа) — 22,4 л. Объём возрос более чем на три порядка, а средние расстояния между молекулами увеличились приблизительно на порядок. Стало быть, если в жидкости молекула постоянно находится в поле своих соседей, то в газе она большую часть времени летит свободно, лишь изредка попадая в зону влияния других частиц. При этом она сначала попадает в область действия сил притяжения, а затем — сил отталкивания и снова отлетает «на бесконечность». В первом приближении можно отвлечься от этих деталей взаимодействия и уподобить его упругому соударению двух частиц. Таким образом, мы приходим к простейшей модели так называемого *идеального газа*, т. е. газа, удовлетворяющего двум условиям: во-первых, *суммарный объём его молекул должен быть много меньше объёма сосуда*, в котором находится газ, и, во-вторых, *частицы газа должны взаимодействовать по законам упругого удара*. Очевидно, практически любой достаточно разрежённый газ может считаться идеальным. Как же описанное поведение молекул газа скажется на его термодинамических параметрах?

2. Основное уравнение МКТ. Рассмотрим газ, находящийся в закрытом сосуде под некоторым давлением p . Откуда берется это давление? Оно возникает из-за непрерывных ударов частиц о стенки сосуда. Найдем его, используя выбранную модель упругих шариков. Будем считать, что и

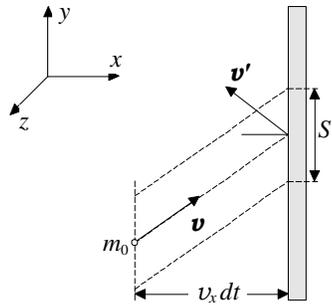


Рис. 4

удары молекул о стенку носят абсолютно упругий характер. Более того, мы отвлекемся от молекулярного строения стенки, состоящей из непрерывно колеблющихся частиц, и будем считать её гладкой и непроницаемой.

Введем систему координат, как показано на рис. 4, и рассмотрим молекулу, подлетающую к стенке с произвольной скоростью \mathbf{v} . При абсолютно упругом ударе о стенку у молекулы изменится только x -составляющая скорости:

$$\mathbf{v} \{v_x, v_y, v_z\} \rightarrow \mathbf{v}' \{-v_x, v_y, v_z\}.$$

Изменение x -проекции импульса молекулы

$$\Delta p_x = -m_0 v_x - m_0 v_x = -2m_0 v_x,$$

величина же импульса, переданного молекулой стенке (т. е. импульса силы, действующей при ударе на стенку),

$$\Delta p = +2m_0 v_x.$$

Разобьем все молекулы, находящиеся в сосуде и *двигающиеся по направлению к стенке*, на группы по скоростям. Пусть N_1 молекул имеют скорости, близкие к \mathbf{v}_1 , N_2 — к \mathbf{v}_2 , ... N_n — к \mathbf{v}_n . Если всего в сосуде N молекул, то, очевидно,

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = \frac{N}{2}$$

(вторая половина частиц будет двигаться от стенки).

Рассмотрим сначала молекулы только первой группы. Если объём сосуда равен V , то их концентрация

$$n_1 = \frac{N_1}{V}.$$

Подсчитаем импульс, переданный за время dt молекулами первой группы площадке S стенки¹. Число ударов ΔN_1 за это время о площадку S равно числу молекул, находящихся внутри цилиндра с площадью основания S и высотой $h_1 = v_{x1} dt$ (только эти молекулы первой группы за время dt ус-

¹Чтобы столкновения молекул друг с другом не мешали нашим рассуждениям, выберем интервал dt достаточно малым.

пеют долететь до стенки и удариться о площадку S). Отсюда

$$\Delta N_1 = n_1 S h_1 = \frac{N_1}{V} v_{x1} dt S .$$

Импульс, переданный этими молекулами стенке, по величине равен

$$\Delta P_1 = 2m_0 v_{x1} \Delta N_1 = 2m_0 \frac{N_1}{V} v_{x1}^2 dt S .$$

Сложим теперь импульсы, переданные площадке S всеми группами молекул:

$$\Delta P_{\Sigma} = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \dots + \Delta P_n = 2m_0 \frac{S dt}{V} (N_1 v_{x1}^2 + N_2 v_{x2}^2 + \dots + N_n v_{xn}^2) .$$

Умножим и разделим полученное выражение на $N/2$:

$$\Delta P_{\Sigma} = \frac{m_0 N S dt}{V} \frac{N_1 v_{x1}^2 + N_2 v_{x2}^2 + \dots + N_n v_{xn}^2}{N/2} .$$

Последняя дробь представляет собой среднее арифметическое квадратов x -проекций скоростей всех молекул в сосуде, т. е. $\overline{v_x^2}$ ($\overline{v_x^2}$ по положительным v_x равно $\overline{v_x^2}$ по отрицательным v_x и, очевидно, равно $\overline{v_x^2}$ по всем v_x). Таким образом,

$$\Delta P_{\Sigma} = m_0 N S dt \overline{v_x^2} .$$

Отношение ΔP_{Σ} к dt представляет собой среднюю силу F , действовавшую в течение времени dt со стороны ударяющихся молекул на площадку S , а отношение F к S — давление газа p :

$$p = m_0 n \overline{v_x^2} . \quad (8)$$

Исключим из (8) проекцию скорости на выделенное направление. Для этого рассмотрим среднее арифметическое квадратов модулей скоростей

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{\sum (v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2)}{N} = \frac{\sum v_{xi}^2}{N} + \frac{\sum v_{yi}^2}{N} + \frac{\sum v_{zi}^2}{N} .$$

Три последних слагаемых одинаковы, так что

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} .$$

С учётом полученного (8) примет вид

$$p = \frac{1}{3} m_0 \overline{v^2}. \quad (9)$$

Выражение (9) называется основным уравнением МКТ, поскольку связывает макропараметр p с микропараметром $\overline{v_x^2}$ — средним квадратом скорости. Его можно записать в несколько иной форме, выделив в нем среднюю кинетическую энергию молекулы $\overline{w} = \frac{m_0 v^2}{2}$:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{w}. \quad (10)$$

Итак, в соответствии с нашей простейшей моделью газ, состоящий из упругих шариков, оказывает на стенку сосуда давление, пропорциональное концентрации частиц и их средней кинетической энергии. Отметим, что здесь уже содержится наблюдаемая на опыте обратная пропорциональность давления объёму ($p \sim n \sim \frac{1}{V}$). Для более полного сравнения с экспериментом (т. е. для подтверждения или опровержения выбранной модели) необходимо сопоставить соотношение (10) с уравнением Менделеева — Клапейрона. С этой целью несколько преобразуем последнее:

$$p = \frac{m}{\mu V} RT = \frac{m_0 N}{m_0 N_a V} RT = n \frac{R}{N_a} T = nkT, \quad (11)$$

где постоянная

$$k = \frac{R}{N_a} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град} \quad (12)$$

называется постоянной Больцмана. Сравнивая (11) и (10), заключаем, что если положить

$$\overline{w} = \frac{3}{2} kT, \quad (13)$$

то эти уравнения совпадут. Отсюда следует очень важный вывод: *температура газа есть мера средней кинетической энергии его молекул*. Оказывается, что это утверждение справедливо не только для газа, но и для любых тел.

Замечание. При выводе основного уравнения МКТ мы использовали модель упругих шариков. Эта модель, очевидно, лучше всего соответствует одноатомному газу. Можно показать, однако, что данное уравнение оказывается справедливым и в случае многоатомных идеальных газов, молекулы которых могут быть представлены в виде двух или более упругих шариков, соединённых друг с другом. В этом случае в выражениях (9)

и (10) под \bar{v} и \bar{w} молекулы следует понимать соответственно скорость её центра масс и кинетическую энергию, связанную с движением центра масс.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулировать основные положения МКТ. Привести их опытное обоснование.
2. Что называется молем вещества? Какая физическая величина измеряется в молях? Дать определение числа Авогадро. Как экспериментально можно его найти?
3. Дать оценку размеров и масс молекул на примере молекулы воды. Каков порядок тепловых скоростей молекул?
4. Как меняются силы притяжения и отталкивания, действующие между молекулами, в зависимости от расстояния между ними?
5. Построить графики силы и потенциальной энергии взаимодействия двух частиц как функции расстояния между ними.
6. На основе модели двух взаимодействующих молекул объяснить строение твёрдых, газообразных и жидких тел.
7. В одной системе координат построить графики полной E , потенциальной U и кинетической W энергий молекулы твёрдого тела, колеблющейся в поле своей соседки, в зависимости от расстояния r между частицами.
8. Почему твёрдые и жидкие тела при нагревании расширяются? Привести пример исключения из этого правила. Чем это можно объяснить?
9. Дать феноменологическое, т. е. основанное на опыте, определение температуры. На каком свойстве этой величины основано её измерение?
10. Как градуируется термометр? Что такое реперные точки? Каковы они для шкалы Цельсия?
11. Дать определение термодинамических параметров. Привести примеры этих параметров.
12. Дать определение температурной шкалы Кельвина. Написать уравнение Менделеева — Клапейрона.
13. Что называется идеальным газом? Почему систему, состоящую из молекул-точек (нулевых размеров), нельзя считать идеальным газом?
14. Получить основное уравнение МКТ. Почему оно так называется?
15. Сравнить основное уравнение МКТ с уравнением Менделеева — Клапейрона. Какой главный вывод следует из этого сравнения?