

**Киркинский Александр Иннокентьевич**

*Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры общей физики МФТИ (ГУ), почётный
работник высшего профессионального образования РФ,
преподаватель подготовительных курсов МФТИ.*

О модели идеального газа в молекулярно-кинетической теории

В статье говорится о том, что мы понимаем под простейшей моделью вещества в газообразном состоянии, называемой идеальным газом. Рассматриваются пространственные и временные масштабы, характеризующие движение молекул в идеальном газе, и на основе этих представлений его основные свойства – уравнение состояния, выражение для внутренней энергии.

На вопрос: «Что такое идеальный газ?» часто от школьников можно услышать ответ: «Это газ, которого не существует в природе». Для физика это, конечно, не ответ на вопрос, но, с другой стороны, верное утверждение, так как действительно не существует идеальных газов, как не существует материальных точек, абсолютно твёрдых тел, инерциальных систем отсчёта и так далее. Всё это – модели, которые в конкретных условиях могут приближённо описывать реальные физические объекты и происходящие с ними процессы. Вопрос о применимости или неприменимости той или иной модели решается в зависимости от рассматриваемой проблемы и требуемой точности. Чем сложнее задача и выше тре-

буемая точность, тем сложнее физическая модель, сложнее математические методы её описания, сложнее построение законченной теории и доведение её до результатов, объясняющих известные факты и предсказывающих новые.

В школьном курсе физики мы встречаемся с наиболее простыми моделями, основными физическими законами, но даже они могут с достаточной точностью в рамках их границ применимости описывать довольно широкий круг явлений.

Идеальный газ – это простейшая модель вещества, находящегося в газообразном состоянии. Нужно договориться о том, что мы понимаем под этой моделью. В разных школьных учебниках по-разному пишется об идеальном газе. При этом в неко-

торых из них содержатся не совсем точные (требующие дополнительных разъяснений) утверждения, иногда верные утверждения чередуются с неверными.

В учебнике по физике для десятого класса под редакцией А.А. Пинского и О.Ф. Кабардина, цитируя одного из основоположников кинетической теории газов немецкого физика Р. Клаузиуса (1822–1888), идеальным называется газ, для которого выполняются следующие условия:

1) объёмом всех молекул газа можно пренебречь по сравнению с объёмом сосуда, в котором этот газ находится;

2) время столкновений молекул друг с другом пренебрежимо мало по сравнению со временем между столкновениями (т. е. временем свободного пробега молекулы);

3) молекулы взаимодействуют друг с другом только при непосредственном соприкосновении, при этом они отталкиваются;

4) силы притяжения между молекулами идеального газа ничтожно малы, и ими можно пренебречь.

Несмотря на то, что это было написано более 150 лет назад, дальнейшее развитие молекулярно-кинетической теории показало правильность этих представлений и полученных на их основе результатов. Интересно отметить, что здесь не говорится, что идеальный газ – это обязательно одноатомный газ (распространённое даже в наши дни заблуждение); что взаимодействием между молекулами можно пренебречь, что молекулы являются материальными точками или маленькими шариками, столкновения которых описываются законами абсолютно упругого удара; что потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией.

Для того чтобы подробнее разобрать модель Клаузиуса, обратимся к так называемым характерным масштабам – расстояниям, характеризующим систему, состоящую из очень большого числа молекул.

Пусть в объёме V находится N молекул. Величина $n = \frac{N}{V}$ называется

концентрацией (число молекул в единице объёма), обратная ей величина $\frac{1}{n} = \frac{V}{N}$ – это объём, приходящийся

на одну молекулу и имеющий порядок λ^3 , где λ – среднее расстояние между молекулами: $\frac{1}{n} \sim \lambda^3$.

Размер молекулы можно оценить, зная число Авогадро $N_A \approx 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$

(число молекул в одном моле любого вещества) и исходя из того, что в твёрдых телах и жидкостях расстояние между молекулами λ порядка размера («диаметра») молекулы d_0 . Тогда

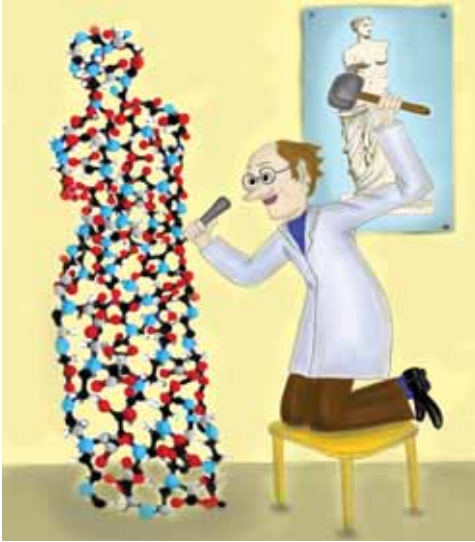
$$d_0 \sim \lambda \sim \frac{1}{\sqrt[3]{n}} = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{nm_0}{M}}} = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{\rho}{m_0}}} = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{\rho N_A}{M}}} = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}}$$

Здесь m_0 – масса молекулы, ρ – массовая плотность, M – молярная масса вещества.

Для воды ($\rho = 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $M = 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$)
получаем $d_0 = \sqrt[3]{\frac{18}{6 \cdot 10^{23}}} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ (см).

Таким образом, размер молекулы имеет порядок $d_0 \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см. Размер («диаметр») молекулы – это, конечно, условное понятие. На самом деле эта величина представляет собой масштаб действия молекуляр-

ных сил и определяется по зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними.



Согласно известному закону Авогадро, один моль любого газа занимает при нормальных условиях ($t_0 = 0^\circ\text{C}$, $p_0 = 10^5$ Па) объём

$$V_0 = 22,4 \cdot 10^3 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$$

Отсюда можно оценить среднее расстояние между молекулами газа, находящегося при условиях, близких к нормальным:

$$\lambda \approx 3 \sqrt[3]{\frac{V_0}{N_A}} \approx 3 \sqrt[3]{\frac{22,4 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^{23}}} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ (см)}.$$

Итак, в газе при нормальных условиях среднее расстояние между молекулами оказывается на порядок больше размера молекулы: $\lambda \sim 10d_0$.

Существует ещё один очень важный в теории газов характерный масштаб – длина свободного пробега молекул l , т. е. среднее расстояние, которое молекула проходит между двумя последовательными соударениями. При столкновениях молекул наименьшее расстояние между ни-

ми порядка размера молекулы d_0 , поэтому каждая молекула сталкивается с теми, «центры» которых оказываются внутри ломаного цилиндра радиуса d_0 , «вырезаемого» молекулой на своём пути. Если при этом она пролетает расстояние l , то, по определению длины свободного пробега, объём σl ($\sigma = \pi d_0^2$ – эффективное сечение столкновения) должен быть порядка объёма, приходящегося на одну молекулу, т. е. $\sigma l \sim \frac{1}{n}$, откуда $l \sim \frac{1}{n\sigma}$.

В газе при нормальных условиях $n = n_0 = \frac{N_A}{V_0} \approx 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. (Это

число называют числом Лопшидта и часто используют для получения разных физических оценок.) Тогда

$$l \sim \frac{1}{2,7 \cdot 10^{19} \cdot \pi (3 \cdot 10^{-8})^2} \approx 10^{-5} \text{ (см)},$$

т. е. длина свободного пробега молекул при этих условиях много больше расстояния между молекулами и тем более – размера молекулы, и имеет место следующая, как говорят, иерархия масштабов: $d_0 \ll \lambda \ll l$.

Первое условие модели Клаузиуса означает, что объём молекулы пренебрежимо мал по сравнению с объёмом, приходящимся на одну молекулу:

$$d_0^3 \ll \lambda^3, \quad d_0^3 \ll \frac{1}{n}, \quad \text{или} \quad n d_0^3 \ll 1.$$

Число $\varepsilon = n d_0^3$ имеет смысл числа молекул в объёме порядка объёма одной молекулы и может служить количественным критерием идеальности газа, т. е. мерой погрешности при его описании моделью идеального газа. Так, для газов при близких к нормальным условиям $\varepsilon \sim 10^{-3}$. Поэтому окружающий нас воздух, например, во многих задачах с достаточной степенью точ-

ности можно считать идеальным газом.

Время свободного движения молекулы идеального газа $\tau_{св} \sim \frac{l}{\langle v \rangle}$

(где $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекулы) много больше времени

$\tau_{ст} \sim \frac{d_0}{\langle v \rangle}$, в течение которого происходит столкновение с другими молекулами:

$$\frac{\tau_{ст}}{\tau_{св}} \sim \frac{d_0}{l} \sim n\sigma d_0 \sim nd_0^3 = \varepsilon \ll 1$$

(см. п. 2 и п. 3 модели Клаузиуса).

Однако поскольку молекул очень много, столкновений всех молекул друг с другом тоже очень много, именно столкновения определяют физические процессы в идеальном газе – установление равновесия, процессы переноса массы (диффузия), импульса (вязкость), энергии (теплопроводность). Таким образом, взаимодействием молекул друг с другом, которое в идеальном газе сводится к столкновениям, пренебрегать нельзя.

В строгой кинетической теории газов доказывается, что при отсутствии упорядоченных (макроскопических) движений в идеальном газе его состояние определяется тремя макроскопическими параметрами: концентрацией n , давлением p и температурой T .

Абсолютную температуру можно ввести как меру нагретости идеального газа. В смеси газов молекулы разного сорта (имеющие разные массы) движутся с различными характерными скоростями, но, как оказывается (и это можно доказать), в состоянии равновесия средние кинетические энергии их поступательного (хаотического) движения одинаковы:

$$\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \text{const} \quad \text{для всех}$$

компонентов смеси. Здесь важно от-

метить, что величина энергии одной

молекулы $\frac{m_0 v^2}{2}$ – это микрохарактеристика, относящаяся к одной

молекуле, а среднее значение этой

энергии $\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle$ – это уже макро-

скопическая характеристика системы, так как «среднее значение» здесь понимается как «среднее по ансамблю» всех частиц:

$$\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{m_0 v_i^2}{2} \right)$$

и относится ко всем N молекулам.

Таким образом, абсолютная температура в молекулярно-кинетической теории может быть определена как величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения молекулы:

$$\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT,$$

где T измеряется в кельвинах,

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ – постоянная

Больцмана.

Между тремя макроскопическими параметрами состояния в условиях равновесия существует одно соотношение, называемое уравнением состояния. Оно выводится из рассмотрения соударений молекул со стенкой сосуда и вычисления таким образом давления. При этом предполагается, что силы притяжения между молекулами отсутствуют (п. 4 модели Клаузиуса) и что удары молекул о стенку упругие (точнее, «в среднем» упругие).

К уравнению состояния можно прийти при помощи следующих рассуждений качественного характера.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории давление – это импульс, который молекулы при ударах о стенку передают единице площади в единицу времени. Оно



зависит от: а) импульса, передаваемого стенке одной молекулой ($\sim m_0 v$), б) частоты ударов ($\sim n v$). Таким образом, можно предположить, что $p \sim n m_0 v^2$. Учитывая, что молекулы движутся с различными по величине и направлениям скоростями, нужно записать:

$$p \sim n m_0 \langle v^2 \rangle, \text{ или } p \sim n \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle.$$

Строгий вывод даёт:

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle.$$

Это уравнение называют основным уравнением молекулярно-кинетической теории или уравнением Клаузиуса. Вывод этого уравнения является важнейшим теоретическим результатом в рамках модели идеального газа.

Используя определение абсолютной температуры, получаем:

$$p = n k T.$$

$$\text{Число молей } \nu = \frac{N}{N_A} = \frac{N m_0}{N_A m_0} = \frac{m}{M},$$

где m – масса газа. Тогда:

$$p = n k T, p V = N k T = \nu N_A k T = \nu R T$$

$$(R = N_A \cdot k = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - \text{универсальная газовая постоянная}), \text{ или}$$

$$p V = \frac{m}{M} R T.$$

Это – уравнение Менделеева – Клапейрона.

При рассмотрении различных процессов с идеальным газом и применении к ним закона сохранения энергии (I начало термодинамики) необходимо знать, как вычисляется внутренняя энергия идеального газа.

Поскольку молекулы идеального газа большую часть времени движутся свободно, силы притяжения между ними отсутствуют, а силы отталкивания проявляются при

кратковременных взаимодействиях – столкновениях, можно считать, что кинетическая энергия молекул в среднем много больше потенциальной энергии их взаимодействия, которой можно пренебречь. Тогда внутренняя энергия идеального газа U равна сумме энергий его молекул: $U = N \cdot E_1$ (E_1 – средняя энергия одной молекулы).

Величина E_1 зависит от того, как устроена молекула. Для одноатомного газа она равна средней кинетической энергии поступательного движения молекулы и энергии, заключённой в самой молекуле. В разделе «Молекулярная физика и термодинамика», как правило, рассматриваются процессы, в которых энергия, заключённая в молекуле, остаётся постоянной. В законы физики входит не значение энергии, а её изменение, поэтому постоянные слагаемые в выражении для энергии можно не писать. Таким образом, энергия одноатомного идеального газа равна

$$U = N \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \nu N_A \frac{3}{2} k T = \frac{3}{2} \nu R T.$$

Одноатомная молекула имеет три поступательные степени свободы, и на каждую из них в среднем приходится энергия $\frac{1}{2} k T$.

Двухатомная молекула может вращаться относительно двух осей, перпендикулярных оси самой молекулы, т. е. имеет ещё две вращательные степени свободы. Оказывается, что на каждую степень свободы вращательного движения также в среднем приходится энергия $\frac{1}{2} k T$. Таким образом, двухатомный газ обладает энергией $U = \frac{5}{2} \nu R T$.

При достаточно высоких температурах (например для азота N_2 это

порядка 3400 К), как говорят, возбуждается колебательная степень свободы, т. е. атомы в молекуле могут совершать колебательное движение, которому при полностью возбуждённой колебательной степени свободы соответствует в среднем энергия kT . (Это связано с тем, что выражение для колебательной энергии содержит два квадратичных слагаемых: одно по скорости – кинетическая энергия и одно – по относительной координате – потенциальная энергия. На каждое из этих слагаемых приходится в среднем энергия $\frac{1}{2}kT$.)

В общем случае внутренняя энергия идеального газа равна

$$U = \frac{i}{2} \nu RT,$$

где i – число степеней свободы молекулы, вычисляемое как

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}.$$

Для двухатомной молекулы с полностью возбуждённой колебательной степенью свободы $i = 3 + 2 + 2 = 7$, внутренняя энергия такого газа $U = \frac{7}{2} \nu RT$.

Многоатомная молекула при не слишком высоких температурах, когда практически отсутствуют колебания атомов в молекуле, имеет 3 поступательные и 3 вращательные (если молекула не линейная) степени свободы, и в этом случае $U = 3\nu RT$. Если же молекула линейная, то у неё на одну степень вращательного движения

меньше, $i = 5$, $U = \frac{5}{2} \nu RT$. Так, скажем,

для линейной молекулы CO_2 согласно этим представлениям при $T = 293$ К получается $U = 2,5\nu RT$, в то время как эксперимент приводит к результату $U \approx 3,4\nu RT$.

Студенты I курса МФТИ в физпрактикуме выполняют лабора-

торную работу, где в опытах эту разницу вполне обнаруживают.

Такое значительное отличие связано с тем, что даже при такой «комнатной» температуре вклад энергии колебаний существен. Теоретически этот результат объясняется на основе применения более сложных, неклассических (квантово-механических) моделей, описывающих колебательное движение в молекуле. В молекуле CO_2 наибольший вклад даёт двукратно вырожденная деформационная мода колебаний, имеющая самую низкую характеристическую температуру $\theta_{\text{кол}} = 960$ К.



Итак, почти повторяя Р. Клаузиуса, можно сформулировать следующее.

Идеальный газ – это достаточно разреженный газ, у которого объём молекулы пренебрежимо мал по сравнению с объёмом, приходящимся на одну молекулу ($\epsilon = n d_0^3 \ll 1$). Молекулы идеального газа большую часть времени движутся свободно, взаимодействуют лишь при кратковременных столкновениях ($\tau_{\text{ст}} \sim \epsilon \tau_{\text{св}}$), причём



силы взаимодействия – это только силы отталкивания. Внутренняя энергия идеального газа представляет собой сумму средних энергий его отдельных молекул.

До сих пор мы говорили о газе, содержащемся в некотором объёме, когда отсутствуют макроскопические упорядоченные движения и устанавливается равновесное состояние, т. е. характеризующие газ макроскопические параметры не зависят от времени. Применимость модели идеального газа не ограничивается такими условиями. В рамках этой модели можно рассматривать и неравновесные процессы в газах, различные случаи движения газа (например, обтекание летательного аппарата).

Если в задаче имеется характерный линейный масштаб L (например, это линейный размер сосуда, в котором находится газ, хорда крыла самолёта, обтекаемого газом, и т. п.), то можно ввести безразмерный параметр – число Кнудсена Kn , равное отношению длины свободного пробега молекул к L : $Kn = \frac{l}{L}$. Численное значение этого параметра определяет характер происходящих в газе процессов.

В предельном случае $Kn \ll 1$, то есть когда $l \ll L$, можно ввести масштаб Δx такой, что $l \ll \Delta x \ll L$. Тогда в кубике объёмом $(\Delta x)^3$ (физически бесконечно малый объём) находится очень большое число молекул, происходит огромное число соударений, в результате которых устанавливаются характеризующие

этот кубик макроскопические параметры (локальное равновесие). Эти параметры могут меняться в пространстве, причём характерный масштаб их изменения порядка Δx . В этих условиях можно отвлечься от молекулярного строения газа, взяв из молекулярной теории лишь сами эти параметры и связь между ними (уравнение состояния). В этом предельном случае мы приходим к модели сплошной среды. Из законов механики выводятся уравнения, описывающие движение таких сред.

В другом предельном случае ($Kn \gg 1$) длина свободного пробега молекул становится много больше характерного размера сосуда. При этом становятся несущественными столкновения молекул друг с другом (свободно-молекулярное течение), а всё определяется столкновениями молекул со стенками сосуда или с поверхностями обтекаемых тел. Такая ситуация имеет место, например, в сосуде Дьюара (термосе) – сосуде с двойными стенками, из пространства между которыми откачивается воздух до тех пор, пока длина свободного пробега молекул не станет много больше расстояния между стенками. Тогда перенос энергии (теплопередача) определяется столкновениями молекул только со стенками сосуда и зависит от числа оставшихся молекул (давления).

В заключение заметим, что мы не останавливаемся на ограничениях, накладываемых на применимость модели идеального газа квантово-механическими эффектами. Этим вопросам должны быть посвящены другие статьи.

Литература

1. Физика. Учебник для 10 класса с углублённым изучением физики/Под ред. А.А. Пинского и О.Ф. Кабардина. – М.: Просвещение, 2005.
2. *Мякишев Г.Я., Синяков А.З.* Физика. Молекулярная физика. Термодинамика. 10 класс. Учебник для углублённого изучения физики. – М.: Дрофа, 2007.
3. *Жигулёв В.Н., Киркинский А.И.* Лекции по общей физике. Часть 2. Молекулярная физика и термодинамика. – МФТИ, Долгопрудный, 1975.