

каждая молекула представляет систему ядер и электронов. Ясно, что такие молекулы соударяются не как твердые шары. Вместе с тем, представление о том, что при соударениях каждая молекула имеет некоторый «эффективный» диаметр  $d$  и «эффективное» поперечное сечение  $\pi d^2$ , оказывается правильным. Эффективное поперечное сечение молекул зависит от характера сил взаимодействия между ними. При увеличении скоростей движения молекул, т. е. при повышении температуры газа, эффективное поперечное сечение молекул уменьшается. Мы еще вернемся к этому вопросу дальше в § 13.1.

В заключение заметим, что величину  $\langle \lambda \rangle$  можно определить экспериментально на основе изучения явлений переноса в газах (см. § 11.8).

### § 11.5. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

1. Прежде чем перейти к дальнейшему изучению свойств газов, остановимся на некоторых общих вопросах, связанных с применением статистического метода в молекулярной физике. Особое место здесь занимает закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

**Числом степеней свободы** тела называют наименьшее число координат (число независимых координат), которые необходимо задать для того, чтобы полностью определить положение тела в пространстве. Так, например, материальная точка, свободно движущаяся в пространстве, обладает тремя степенями свободы (координаты  $x$ ;  $y$ ;  $z$ ). Абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы: для определения его положения в пространстве нужно задать три координаты центра масс тела, две координаты, определяющие положение в пространстве определенной оси, проходящей через центр масс и какую-либо другую фиксированную точку тела, и, наконец, нужно еще задать угол поворота тела вокруг этой оси по отношению к некоторому начальному положению. Следовательно, абсолютно твердое тело обладает тремя степенями свободы поступательного движения и тремя степенями свободы вращательного движения.

Если тело не абсолютно твердое и его части могут смещаться друг относительно друга, то необходимо вводить еще дополнительные степени свободы колебательного движения.

2. Молекулы одноатомного газа можно рассматривать как материальные точки на том основании, что масса такой частицы (атома) сосредоточена в ядре, размеры которого очень малы. Молекула одноатомного газа имеет три степени свободы поступательного движения. Ее средняя кинетическая энергия  $\langle \omega_{\kappa} \rangle$  равна кинетической энергии молекулы, движущейся со скоростью, равной средней квадратичной скорости  $v_{\kappa B}$ :

$$\langle \omega_{\kappa} \rangle = \frac{mv_{\kappa B}^2}{2}. \quad (11.21)$$

Заменив  $v_{кв}$  по формуле (11.3), получим

$$\langle \omega_{к} \rangle = \frac{m}{2n} \sum_{i=1}^n u_i^2.$$

Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы молекулы, например, на движение вдоль оси  $Ox$ , равна

$$\langle \omega_{к_0} \rangle = \frac{m}{2n} \sum_{i=1}^n u_{ix}^2,$$

так как движение вдоль этой оси осуществляется только за счет составляющей  $u_{ix}$ , вектора  $u_i$  скорости  $i$ -й молекулы газа. В § 11.1 было показано, что в силу хаотичности теплового движения молекул идеального газа

$$\sum_{i=1}^n u_{ix}^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n u_i^2.$$

Поэтому

$$\langle \omega_{к_0} \rangle = \frac{1}{3} \langle \omega_{к} \rangle. \quad (11.22)$$

Таким образом, в среднем на каждую степень свободы поступательного движения одноатомной молекулы приходится одинаковая кинетическая энергия  $\langle \omega_{к_0} \rangle$ , равная одной трети  $\langle \omega_{к} \rangle$ . Учитывая, что по формуле (11.7)

$$\langle \omega_{к} \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

получим

$$\langle \omega_{к_0} \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (11.23)$$

3. Молекулы, состоящие из двух, трех и большего числа атомов, не могут быть уподоблены материальным точкам. Молекула двухатомного газа в первом приближении представляет собой два жестко связанных атома, находящихся на некотором расстоянии друг от друга (рис. 11.10). Такая молекула, напоминающая гимнастическую гантель с невесомой ручкой, помимо трех степеней свободы поступательного движения, имеет еще две степени свободы вращательного движения вокруг осей  $O_1 - O_1$  и  $O_2 - O_2$ . Вращение вокруг третьей оси  $O - O$  рассматривать не нужно, так как момент инерции атомов относительно этой оси

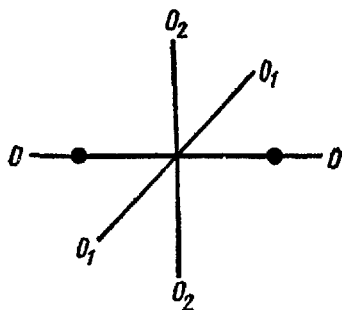


Рис. 11.10

ничтожно мал, а следовательно, ничтожно мала и кинетическая энергия молекулы, связанная с этим вращением. Молекулы, состоящие из трех и более атомов (рис. 11.11), имеют, подобно абсолютно твердому телу, три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения.

Возникает вопрос о том, какой вклад в среднюю кинетическую энергию молекулы вносят дополнительные степени свободы вращательного движения? Ответ на этот вопрос дает один из важнейших законов статистической физики — закон равномерного распределения энергии по степеням свободы<sup>1</sup>:

*на каждую степень свободы молекулы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная  $kT/2$ .*

Иными словами, в среднем, кинетическая энергия, приходящаяся на любую степень свободы сложной молекулы, равна энергии, которая приходится на одну степень свободы молекулы одноатомного газа, находящегося при той же температуре, что

и вещество со сложными молекулами.

Если молекула имеет  $i$  степеней свободы, то ее средняя кинетическая энергия

Если молекула имеет  $i$  степеней свободы, то ее средняя кинетическая энергия

$$\langle \omega_{\kappa} \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (11.24)$$

4. Модель молекулы в виде системы жестко связанных между собой атомов — материальных точек, является, конечно, весьма приближенной. Во многих случаях необходимо принимать во внимание возможность относительных смещений атомов в молекуле, т. е. вводить в рассмотрение колебательные степени свободы молекулы. Например, нежесткая двухатомная молекула (см. рис. 11.10) имеет одну колебательную степень свободы, а нежесткая трехатомная молекула (см. рис. 11.11) — три колебательные степени свободы. При колебательном движении молекула имеет как кинетическую, так и потенциальную энергию. Если колебания гармонические, то, как показано в § 8.2, потенциальная и кинетическая энергии должны быть в среднем равны друг другу.

Таким образом, в соответствии с законом равномерного распределения энергии среднее значение полной энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы молекулы, должно быть равно

$$\langle \omega_0 \rangle = \langle \omega_{\text{п.о.}} \rangle + \langle \omega_{\kappa.о.} \rangle = 2 \langle \omega_{\kappa.о.} \rangle = kT. \quad (11.25)$$

Оно вдвое больше среднего значения энергии, приходящейся на одну степень свободы поступательного или вращательного движения молекулы. Соотношение (11.25) должно также выполняться при гар-

<sup>1</sup> Вывод этого закона выходит за рамки нашего курса.

монических колебаниях частиц (атомов, молекул или ионов) в твердых телах. Этот случай будет подробно рассмотрен в XV гл.

5. Внутренняя энергия идеального газа представляет собой кинетическую энергию его молекул. Для одного моля

$$U = \langle \omega_k \rangle N_A = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{iRT}{2}, \quad (11.26)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

Из формулы (11.26) видно, что внутренняя энергия идеального газа зависит от числа степеней свободы молекул и абсолютной температуры газа. При этом существенно, что  $U$  зависит от  $T$  линейно.

В случае реального газа внутренняя энергия включает в себя еще потенциальную энергию молекул, обусловленную существованием сил межмолекулярного взаимодействия. Потенциальная энергия зависит от взаимного расстояния между молекулами, т. е. от удельного объема газа. Эту энергию можно найти, если известен характер взаимодействия между молекулами (§ 13.1). Важно отметить, что в случае реального газа закон равномерного распределения энергии по степеням свободы не позволяет найти его внутреннюю энергию.

6. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы приводит к выводу о том, что все степени свободы молекулы равны и вносят одинаковый вклад в ее среднюю энергию. Вывод о полной равноправности всех степеней свободы связан с некоторыми общими положениями классической физики, которые в действительности имеют ограниченную область применимости.

Закон распределения Д. К. Максвелла, закон равномерного распределения энергии по степеням свободы и другие важнейшие результаты молекулярно-кинетической теории получаются из некоторых общих положений, которые, не претендуя на полноту и строгость изложения, можно сформулировать следующим образом:

а) в системе выполняются законы сохранения числа частиц, энергии, импульса (количества движения) и момента импульса (для систем заряженных частиц выполняется также закон сохранения заряда);

б) все физические процессы в системе протекают в пространстве и времени непрерывно. Например, в результате внешнего воздействия любая из молекул может получить любую скорость, а ее энергия (всех видов) может изменяться непрерывно. Возможность непрерывного изменения энергии, момента импульса и других физических величин, характеризующих состояние системы, вытекает из самой природы пространственно-временного описания явлений в классической механике и классической статистической физике;

в) вывод основных статистических закономерностей основывается, кроме того, на возможности отличать друг от друга молекулы одного и того же вещества. Другими словами, в классической статистической физике все молекулы считаются «мечеными»;

г) каждая молекула может иметь произвольные значения координат и скорости совершенно независимо от значений координат и скоростей других молекул. Это означает, что любая молекула может

иметь координаты, заключенные в пределах от  $x$  до  $x + dx$ , от  $y$  до  $y + dy$  и от  $z$  до  $z + dz$ , т. е. «находиться» в объеме  $dx \cdot dy \cdot dz$  и иметь компоненты скорости, заключенные в пределах от  $u_x$  до  $u_x + du_x$ , от  $u_y$  до  $u_y + du_y$ , от  $u_z$  до  $u_z + du_z$  — «находиться» в объеме  $du_x \cdot du_y \cdot du_z$ , независимо от присутствия в этих объемах произвольного числа других молекул, причем минимальная величина этих объемов ничем не ограничена.

7. Значение первых двух из перечисленных положений выходит за рамки классической статистической физики. Они являются основой всей классической физики. Два последних положения носят более узкий характер и специфичны для классической статистической физики.

Данные опытов показали, что за исключением законов сохранения все другие основные положения в ряде случаев должны быть пересмотрены. Это сделано в так называемой квантовой статистике. В каком направлении пересмотрено в квантовой теории положение о непрерывном изменении энергии, будет подробно изложено в следующем параграфе, посвященном теории теплоемкости газов.

8. **Квантовая статистика** исходит из невозможности отличить друг от друга две тождественные микрочастицы (молекулы, электроны и т. п.). Поэтому в квантовой статистике при решении задачи о распределении частиц по координатам и скоростям не различают, какие именно частицы «находятся» в данном элементе объема. Речь идет только о числе частиц, находящихся в данном состоянии, т. е. имеющих определенные координаты и скорости.

В квантовой статистике учитывают особые свойства микрочастиц, отличающие их от макроскопических тел. Эти свойства приводят к тому, что элементарный объем  $dx \cdot dy \cdot dz \cdot du_x \cdot du_y \cdot du_z$  не может быть меньше, чем  $\left(\frac{h}{m}\right)^3$ , где  $h$  — универсальная постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж  $\cdot$  с, а  $m$  — масса частицы. В «клеточках» объема такой величины «размещаются» исследуемые частицы. В одних случаях в каждой клетке может «поместиться» любое число частиц (квантовая статистика Бозе — Эйнштейна). В других случаях, когда частицы подчиняются принципу запрета В. Паули, в одной клетке могут «поместиться» только две частицы с противоположно направленными спинами (квантовая статистика Ферми — Дирака)<sup>1</sup>.

9. Подробное изложение особенностей квантовых статистик выходит за рамки нашего курса. Можно показать, что между квантовыми и классической статистиками имеется связь. В тех случаях, когда особые квантовые свойства систем частиц оказываются малосущественными, выводы квантовых статистик не отличаются от выводов классической статистики Максвелла — Больцмана. Это бывает при высоких температурах и малых плотностях рассматриваемых систем частиц.

---

<sup>1</sup> Первое представление о спине электрона и принципе запрета В. Паули дается в курсе общей химии. Более подробное изложение этих вопросов см в III томе курса

Квантовая теория показывает, что закон равномерного распределения энергии по степеням свободы в действительности является частным случаем более общего закона, устанавливающего, что средняя энергия частицы на одну степень свободы является сложной и нелинейной функцией температуры. Кроме того, квантовая теория устанавливает неравноправность различных степеней свободы в разных условиях. При достаточно высоких температурах этот квантовый закон переходит в классический закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

10. При низких температурах даже разреженные газы не подчиняются закону распределения Максвелла, а следуют, в зависимости от строения атомных ядер, либо распределению Бозе (для многих разреженных газов), либо распределению Ферми (для некоторых разреженных газов и для так называемого электронного газа в металлах). Такие состояния газов называют вырожденными. В этих состояниях нарушается прямая пропорциональность между средней кинетической энергией, приходящейся на одну степень свободы поступательного движения молекулы, и абсолютной температурой. Средняя энергия является сложной функцией температуры. Это означает, что при низких температурах молекулярно-кинетическая трактовка абсолютной температуры, как меры средней кинетической энергии поступательного движения молекул, является неверной. К сожалению, затруднительно дать какое-либо новое «наглядное» представление об абсолютной температуре, справедливое во всей области ее возможных изменений.

## § 11.6. Теория теплоемкостей газов

1. Одним из главных успехов статистического метода в изучении тепловых свойств веществ явилась возможность теоретического вычисления теплоемкости газов, а также и твердых тел (см. § 15.4). Вместе с тем, в проблеме теплоемкостей в полной мере обнаружились недостатки и затруднения классического статистического метода, потребовавшие пересмотра некоторых основных его положений (§ 11.5).

2. Молярные теплоемкости  $C_V$  и  $C_p$  для идеального газа легко найти из уравнения (11.26), если учесть, что

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{и} \quad C_p = C_V + R.$$

Таким образом, для идеального газа имеем:

$$\left. \begin{aligned} C_V &= \frac{iR}{2}, \\ C_p &= \frac{(i+2)R}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (11.27)$$