

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 обнаружился недостаток 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:

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

Как известно (см. § 9.2),

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 2 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Поэтому

$$C_V = 4,16 i \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = i \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$C_p = 4,16 (i + 2) \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = (i + 2) \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (11.28)$$

Показатель адиабаты  $\kappa$  для идеального газа

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i + 2}{i}. \quad (11.29)$$

В частности, для одноатомного газа

$$\kappa = \frac{5}{3} = 1,67,$$

для двухатомного газа

$$\kappa = \frac{7}{5} = 1,40,$$

для многоатомного газа

$$\kappa = \frac{8}{6} = 1,33.$$

Полученные нами результаты хорошо согласуются с измеренными при нормальных условиях значениями теплоемкостей ряда газов, что видно из табл. 5.

Таблица 5

Газ	Температура °С	$C_V$ кал/(моль К)	$C_p$ кал/(моль К)	$\kappa$	$i$
Гелий . . . . .	15	3,00	5,00	1,67	3
Неон . . . . .	15	2,99	5,00	1,67	3
Водород . . . . .	0	4,85	6,83	1,41	5
Азот . . . . .	0	4,97	6,95	1,40	5
Кислород . . . . .	0	5,01	6,99	1,395	5
Окись углерода . . . . .	0	4,97	6,96	1,40	5
Двуокись углерода . . . . .	0	6,58	8,56	1,305	6
Пары воды . . . . .	0	6,02	8,00	1,33	6
Метан . . . . .	0	6,31	8,30	1,315	6
Пары бензола (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) . . . . .	0	15,61	17,60	1,13	6
Пары этилового спирта (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) . . . . .	0	14,75	16,74	1,135	6

Однако из этой же таблицы сразу видно, что для сложных молекул типа C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH расхождение между теорией и опытом очень велико

3 Изложенная классическая теория теплоемкостей газов приводит к серьезному расхождению с данными опытов. В самом деле, она приводит к выводу о зависимости теплоемкости только от числа сте-

пней свободы молекул, т. е. о независимости теплоемкостей от температуры. Между тем данные экспериментов показывают, что для всех веществ, в том числе и для газов, теплоемкость растет с ростом температуры. При достаточно низких температурах теплоемкость быстро убывает с понижением температуры и стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ .

Далее, эта теория плохо согласуется с экспериментальными значениями теплоемкостей многоатомных газов при средних и высоких температурах (дает заниженные значения теплоемкости). Введение колебательных степеней свободы в рамках классического закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы не устраняет расхождения между теорией и экспериментом.

Причина этих трудностей заключается в том, что закон о равномерном распределении энергии между всеми степенями свободы молекул не является, строго говоря, верным и лишь приближенно справедлив для простейших газов, находящихся при не слишком низких температурах.

4. Правильное качественное и количественное объяснение результатов опытов по измерению теплоемкости, проведенных в широком интервале температур, было получено на основе квантовой теории теплоемкостей, развитой А. Эйнштейном в 1905 г. По классическим воззрениям, энергия, приходящаяся на одну степень свободы, может изменяться в результате внешнего воздействия (например, нагревания) непрерывно, т. е. на любую величину. По квантовой теории таким свойством обладает только энергия поступательного движения молекул, а энергия других видов движения — вращения и колебаний — может изменяться лишь дискретно, т. е. скачками («ступеньками») на конечную величину  $\epsilon$ , называемую квантом энергии. Таким образом, энергия вращательного и колебательного движения молекул может принимать лишь некоторые дискретные значения, соответствующие так называемым вращательным и колебательным уровням энергии. Разность энергий для каждой пары соседних колебательных уровней двухатомной молекулы одинакова и равна  $\epsilon_{\text{колеб}} = h\nu$ , где  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  Дж · с — постоянная Планка, а  $\nu$  можно наглядно истолковать как частоту колебаний атомов в молекуле. Вращательные кванты энергии  $\epsilon_{\text{вращ}}$  также можно представить в виде  $\epsilon_{\text{вращ}} = h\nu_{\text{вращ}}$ . Однако расстояния  $\epsilon_{\text{вращ}}$  между соседними уровнями энергии вращения молекулы для каждой пары уровней различны, а частота  $\nu_{\text{вращ}}$  не имеет наглядного (классического) истолкования и представляет собой частоту перехода между вращательными энергетическими уровнями молекулы. Оказывается, что для одного и того же газа  $\epsilon_{\text{колеб}} \gg \epsilon_{\text{вращ}}$ . Поэтому молекулы значительно легче перевести с более низких на более высокие уровни энергии вращения, нежели перевести их на более высокие уровни энергии колебательного движения.

5. Изменение энергии молекул газа может происходить либо вследствие их столкновений с колеблющимися молекулами стенок сосуда, либо в результате соударений молекул друг с другом. При каждом таком столкновении энергия молекулы не может измениться на ве-

личину, большую энергии той молекулы, с которой она столкнулась. Эта энергия, как было показано выше, в среднем имеет величину порядка  $kT$ .

Для двухатомных и некоторых более сложных газов (пары воды, метан и др.) уровни энергии вращения настолько близко расположены друг от друга, что высота «ступеньки»  $\epsilon_{\text{вращ}}$  при обычных температурах намного меньше средней кинетической энергии их молекул ( $\epsilon_{\text{вращ}} \ll kT$ ). Поэтому можно пренебречь прерывным характером изменения энергии вращательного движения таких молекул и пользоваться классическими методами, считая, что на одну вращательную степень свободы молекулы приходится средняя энергия, равная  $kT/2$ .

При понижении температуры средняя энергия молекулы становится соизмеримой с  $\epsilon_{\text{вращ}}$  и дальнейшее использование классических методов делается невозможным. По мере понижения температуры газа уменьшается энергия его молекул. Следовательно, уменьшается и вероятность таких соударений молекул, при которых одна из них получает энергию  $\epsilon_{\text{вращ}}$ , т. е. переводится на более высокий энергетический уровень вращения. При достаточно низких температурах газа вращение его молекул практически не может быть возбуждено. В этих условиях вращательные степени свободы молекул не вносят никакого вклада в теплоемкость газа. Поэтому теплоемкость всех газов при низких температурах становится такой же, как и для **о д н о а т о м н ы х** газов, молекулы которых не имеют вращательных степеней свободы.

6. Частота колебаний молекул  $\nu$  для двухатомных и многоатомных газов весьма велика, а это значит, что энергетические «ступеньки»  $h\nu$  также очень велики по сравнению со средней энергией молекул при комнатных и более низких температурах. Поэтому никаких изменений энергии колебательного движения молекул при этих температурах наблюдаться не будет. Следовательно, в расчетах теплоемкостей таких газов, находящихся при обычных и более низких температурах, колебательные степени свободы молекул можно не принимать во внимание. Однако при высоких температурах уже приходится учитывать вклад в теплоемкость колебаний атомов в молекулах. Для некоторых сложных молекул (например, для паров этилового спирта и бензола) это следует делать уже при комнатных и даже более низких температурах.

7. При весьма высоких температурах необходимо учитывать увеличение теплоемкости, обусловленное следующими двумя причинами. Во-первых, появляется возможность того, что электроны внутри атомов, составляющих молекулу газа, будут переходить с более низких энергетических уровней на более высокие<sup>1</sup>.

Кванты энергии, поглощаемые при этих переходах электронов в атомах, в сотни раз превосходят «вибрационные (колебательные)

---

<sup>1</sup> Вывод о том, что электроны в атомах могут иметь лишь вполне определенные значения энергии, составляющие последовательность энергетических уровней атома, является одним из фундаментальных в современной атомной физике. Он будет подробно разбираться в III томе.

кванты»  $h\nu$  и соответствуют значениям  $kT$  при температурах  $T$  порядка десятков тысяч градусов.

Во-вторых, при высоких температурах значительную роль начинает играть процесс диссоциации молекул газа, а также их ионизации, что приводит к увеличению теплоемкости газа.

В заключение отметим, что квантовая теория теплоемкостей газов хорошо согласуется с результатами опытов, проведенных с различными газами и в различных интервалах температур.

## § 11. 7. Явления переноса в газах

1. Беспорядочность теплового движения молекул газа, непрерывные соударения между ними приводят к постоянному перемешиванию частиц и изменению их скоростей и энергий. Если в газе существует пространственная неоднородность плотности, температуры или скорости упорядоченного перемещения отдельных слоев газа, то движение молекул выравнивает эти неоднородности. При этом в газе появляются особые процессы, объединенные общим названием **явлений переноса**. К этим явлениям относятся теплопроводность, внутреннее трение и диффузия.

2. **Теплопроводность** имеет место тогда, когда в газе существует разность температур, вызванная какими-либо внешними причинами. Молекулы газа в разных местах его объема имеют разные средние кинетические энергии. Поэтому при хаотическом тепловом движении молекул происходит **направленный перенос энергии**. Молекулы, попавшие из нагретых частей газа в более холодные, отдают избыток своей энергии окружающим частицам. Наоборот, медленно движущиеся молекулы, попадая из холодных частей в более горячие, увеличивают свою энергию за счет соударений с молекулами, обладающими большими скоростями.

Явление **внутреннего трения (вязкости)** связано с возникновением сил трения между слоями газа или жидкости, перемещающимися параллельно друг другу с различными по величине скоростями. Со стороны слоя, движущегося быстрее, на более медленно движущийся слой действует ускоряющая сила. Наоборот, медленно перемещающийся слой тормозит более быстро движущиеся слои газа. Силы трения, которые при этом возникают, направлены по касательной к поверхности соприкосновения слоев. С точки зрения кинетической теории газов, причиной внутреннего трения является наложение упорядоченного движения слоев газа с различными скоростями  $v$  и хаотического теплового движения молекул, интенсивность которого зависит от температуры. Благодаря тепловому движению молекулы переходят из слоя  $B$  (рис. 11.12), движущегося со скоростью  $v_2$ , в слой  $A$  движущийся со скоростью  $v_1$ . При этом молекулы из слоя  $B$  «переносят» в слой  $A$  импульсы  $mv_2$  своего упорядоченного движения. Если  $v_1 > v_2$ , то такие молекулы при столкновениях с частицами слоя  $A$  ускоряют свое упорядоченное движение, а молекулы слоя  $A$  — замедляют. На-