

**§ 19. ТЕОРЕМА О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ
ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ И КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ
ГАЗА**

19.1. Вывод теоремы из канонического распределения

Из канонического распределения Гиббса для любых классических систем вытекает важное следствие, которое называется (не совсем точно) теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы. На ней базируется классическая теория теплоемкостей газов, жидкостей и твердых тел.

(Мы уже получили выражение (14.11), соответствующее теореме, при расчете энергии идеального газа. Рассмотрим общий случай.)

В наиболее простом варианте теорема применима в тех задачах, где кинетическая энергия системы есть квадратичная форма от обобщенных импульсов:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \alpha_i p_i^2,$$

где α_i — постоянные коэффициенты. Например, для многоатомной молекулы при отсутствии колебаний имеется шесть степеней свободы: три поступательных и три вращательных. Ее кинетическая энергия равна

$$E_k = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \sum_{i=1}^3 \frac{L_i^2}{2M_i},$$

где m — масса молекулы, M_i — моменты инерции относительно трех главных осей инерции, L_i — соответствующие проекции момента импульса, играющие роль обобщенных импульсов по отношению к обобщенным координатам φ_i — углам вращения вокруг указанных осей.

Требуется доказать, что среднее значение кинетической энергии, приходящееся на любую из рассматриваемых степеней свободы, равно $\frac{kT}{2}$,

т. е.

$$\overline{\epsilon_i} = \frac{\alpha_i \overline{p_i^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (19.1)$$

Для доказательства воспользуемся классическим каноническим распределением (7.20).

$$dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma; \quad I = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma;$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1} \alpha_i p_i^2 + U(q_1, q_2, \dots, q_f);$$

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f.$$

Среднее значение ϵ_i по каноническому распределению равно

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\alpha_i}{2} \frac{\int p_i^2 e^{-E/kT} d\Gamma}{\int e^{-E/kT} d\Gamma}.$$

Интегралы в числителе и знаменателе разобьем на два множителя:

$$\int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} d\Gamma^*; \quad (19.2)$$

$$\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} d\Gamma^*; \quad (19.3)$$

$$d\Gamma^* = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_f.$$

Второй множитель в интеграле (19.2) не зависит от p_i и равен аналогичному множителю в интеграле (19.3). Отсюда

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\alpha_i}{2} \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i}{\int e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i}. \quad (19.4)$$

Подынтегральные функции в интегралах, стоящих в числителе и знаменателе формулы (19.4), быстро убывают с ростом переменной интегрирования p_i . Поэтому пределы интегрирования можно положить равными соответственно $-\infty$ и ∞ . Это дает возможность воспользоваться формулами (П. 6) и (П. 7):

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2kT}{\alpha_i} \right)^{3/2}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\alpha_i}}.$$

После подстановки в (19.4) найденных значений интегралов приходим к (19.1).

Итак, средняя кинетическая энергия любой поступательной или вращательной степени свободы молекулы одна и та же и равна $\frac{kT}{2}$.

Если потенциальная энергия, связанная с i -й степенью свободы, равна нулю, то этот вывод автоматически переносится на полную механическую энергию поступательной или вращательной степени свободы. Отсюда и произошло название теоремы. Если же потенциальная энергия не равна нулю, то приравнивать к $\frac{kT}{2}$ полную механическую энергию данной степени свободы уже нельзя.

Особый случай представляет собой гармоническое колебательное движение. Если из общего выражения для потенциальной энергии

системы $U(q_1, q_2, \dots)$ выделяется слагаемое $U_i(q_i)$, относящееся к i -й степени свободы, и оно представляет собой квадратичный член

$$U_i = \frac{1}{2} \beta_i q_i^2; \beta_i = \text{const}, \quad (19.5)$$

то

$$\bar{U}_i = \frac{kT}{2}.$$

Действительно, для \bar{U}_i справедливо соотношение

$$\bar{U}_i = \frac{\beta_i}{2I} \int q_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma,$$

которое может быть записано в виде $\bar{U}_i = \frac{\beta_i A}{2I}$, где

$$A = \int q_i^2 e^{-\frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} dq_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} d\Gamma^{**};$$

$$I = \int e^{-\frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} dq_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} d\Gamma^{**};$$

$$d\Gamma^{**} = dq_1 dq_2 \dots dq_{i-1} dq_{i+1} \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f.$$

Далее ход вычислений аналогичен выполненному выше.

Если движение, сопряженное изменению только i -й координаты, представляет собой гармоническое колебание, то соответствующая потенциальная энергия имеет вид (19.5). Отсюда следует, что средняя энергия, приходящаяся на любую колебательную степень свободы, равна kT :

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k + \bar{U} = kT.$$

Применяя теорему о равномерном распределении энергии к одноатомному идеальному газу и используя уравнение состояния (16.10), приходим к выражению для средней энергии поступательного движения частиц

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kNT \quad (19.6)$$

и формуле

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E}. \quad (19.7)$$

В школьном курсе физики статистическое толкование температуры как меры интенсивности хаотического движения молекул дают на основании формулы (19.6), указывая, что $\bar{E} \sim T$.

19.2. Некоторые результаты классической теории теплоемкостей и их сравнение с экспериментальными данными

Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы имеет большой диапазон приложений. Помимо молекул газа, жидкости, твердого тела, ее можно применять и к макроскопическим объектам, например к пылинкам, взвешенным в жидкости или газе. Эта теорема позволяет сразу дать ответы на некоторые вопросы. Если, допустим, газ состоит из смеси тяжелых и легких атомов, то средняя энергия их поступательного теплового движения одна и та же (т. е. $\frac{3}{2} kT$), а отношение средних скоростей обратно пропорционально корню квадратному из отношения масс.

Исходя из доказанной теоремы, нетрудно найти значение теплоемкости многоатомного идеального газа. Пусть молекула обладает тремя поступательными, тремя вращательными и s колебательными степенями свободы. При малых смещениях от положения равновесия все колебания можно считать гармоническими, а колебательно-вращательным взаимодействием пренебречь. Тогда энергия газа равна

$$E = N\bar{\epsilon} = N \left(\frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT + s kT \right) = NkT (s + 3),$$

а теплоемкость

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk(s + 3).$$

Однако экспериментальные значения теплоемкостей не всегда совпадают с теоретическими, найденными с помощью теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Для двухатомных газов расхождения имеют место при комнатных температурах. В этом случае каждая частица обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенью свободы. Поэтому теория предсказывает значение $C_V = \frac{7R}{2} = 29,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, но опыт показывает, что двухатомные газы такой большой теплоемкостью не обладают. Кроме того, реальная теплоемкость зависит от температуры. При охлаждении газа она падает и стремится к $C_V = \frac{5R}{2} = 20,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Это значение теплоемкости имеет газ, состоящий из двухатомных молекул с жесткой связью между атомами, при которой колебания невозможны.

Для твердых тел теорема о равномерном распределении энергии предсказывает постоянную теплоемкость $C_V = 3R = 25,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Но теплоемкость твердых тел зависит от температуры и стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.

При выводе теоремы о равномерном распределении не делалось каких-либо специальных допущений. Мы лишь считали, что справед-

ливы законы статистической физики и что движение частиц происходит по законам классической механики. Причина расхождений полученных результатов с экспериментальными данными заключается в том, что второе предположение является грубым. Например, учет квантовых особенностей поведения частиц приводит к согласию с опытом даже в простейшей модели твердого тела (см. § 14.4).

§ 20. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

20.1. Сведение задачи к вычислению статистической суммы по состоянию одной частицы

Анализ данных о теплоемкости двухатомных газов в § 19.2 показал, что классическая статистика приводит к неверным результатам, — следовательно, для решения этой задачи необходимо воспользоваться формулами квантовой статистики. Как обычно, расчет начинается с вычисления статистической суммы (7.6). Верхний предел для энергии положим равным ∞ .

$$Z = \sum_{E=0}^{\infty} \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (20.1)$$

Энергию идеального газа можно представить как сумму энергий отдельных частиц, так как между ними нет взаимодействия. Все возможные состояния газовой системы можно получить, перебирая различные состояния отдельных молекул. Поэтому статистическую сумму (20.1) можно представить в виде произведения статистических сумм, относящихся к отдельным частицам. Покажем это на примере системы из двух молекул.

Статистическая сумма записывается в виде

$$Z = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{-\varepsilon_1 - (\varepsilon - \varepsilon_1)}{kT}}.$$

Если учесть, что

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\varepsilon} \zeta_1(\varepsilon_1) \zeta_2(\varepsilon - \varepsilon_1),$$

получим:

$$Z = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\infty} \sum_{\varepsilon_2=0}^{\infty} \zeta_1(\varepsilon_1) \zeta_2(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}}. \quad (20.2)$$

(В процессе преобразований выполнен переход от суммирования по ε и ε_1 к суммированию по ε_1 и $\varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon_1$.)

Как следствие одинаковости частиц и условий, в которых они находятся, $\zeta_1(\varepsilon) = \zeta_2(\varepsilon) = \zeta(\varepsilon)$. Кроме того, молекулы обладают одним и тем же спектром уровней энергии. Отсюда вытекают дальнейшие упрощения выражения (20.2):