

То же самое уравнение справедливо, конечно, и для каждого газа, взятого в отдельности; если каждый из этих газов мы возьмем в том количестве, в котором этот газ входит в состав смеси, при том же присущем ему значении энергии E_1 или E_2 и т. д. и предоставим ему занимать объем v , то мы вправе будем записать такую систему уравнений:

$$p_1 v = \frac{2}{3} E_1,$$

$$p_2 v = \frac{2}{3} E_2$$

и т. д.

Просуммировав эти уравнения, воспользовавшись написанным выше равенством для суммы энергий газов, составляющих смесь, и сократив получаемое таким образом уравнение на v , приходим к закону Дальтона:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

§ 85. Об уточненном (термодинамическом) понимании абсолютной температуры

Недостаточно разреженные газы не вполне строго следуют законам Бойля и Ге-Люссака, для сильно сжатых газов уравнение Клапейрона становится непригодным. Неточность уравнения Клапейрона объясняется тем, что между молекулами газа существуют силы взаимодействия; силы взаимодействия нарушают равномерность и прямолинейность движения молекул; объем, занятый самими молекулами, уменьшает свободное пространство, в котором движение молекул может происходить беспрепятственно.

Воображаемый газ, между молекулами которого вовсе не существует сил притяжения, а отталкивающие силы проявляются так, как если бы атомы были бесконечно малыми упругими шариками, называют *идеальным газом*.

Быстрое и успешное развитие статистической механики показало, что представление об идеальном газе является довольно точной моделью реальных разреженных газов. Однако оказалось, что представление об идеальном газе нуждается в некотором принципиально важном усовершенствовании. Дело в том, что свойства газа зависят от того, по какому закону распределены скорости молекул газа, когда газ находится в равновесном состоянии. Мы будем называть *идеальным газом Максвелла* такой идеальный газ, для которого максвеллов закон распределения скоростей является справедливым при всех температурах (сколь угодно низких и сколь угодно высоких) и при всех плотностях газа. Имя дается основанию считать, что у реальных не чрезмерно разреженных газов при температурах, близких к абсолютному нулю, скорости молекул распределены не по закону Максвелла, а по другим законам: у одних газов — по закону, выведенному Бозе, у других — по закону, выведенному Ферми. В зависимости от строения атомных ядер может иметь место закон Бозе или же закон Ферми; что же касается закона Максвелла, то при температурах, близких к абсолютному нулю, он не должен оправдываться. Соответственно трем законам распределения скоростей молекул идеального газа мы будем различать три разновидности идеального газа: *идеальный газ Максвелла, идеальный газ Бозе и идеальный газ Ферми*.

Распределение скоростей молекул по законам Бозе и Ферми только при крайне низких температурах отличается от максвеллова распределения; при обычных, а также и при высоких температурах все три закона распределения скоростей

молекул практически совпадают. Следовательно, при обычных и высоких температурах идеальные газы трех упомянутых разновидностей должны обладать одинаковыми свойствами, но при крайне низких температурах их свойства неодинаковы.

В статистической механике доказывается, что уравнение Клапейрона является точным уравнением состояния идеального газа Максвелла. Однако, чтобы уравнение Клапейрона было совершенно точным уравнением состояния идеального газа, нужно измерять температуру не по водородному термометру, а по термометру, в котором должен был бы содержаться идеальный газ Максвелла. Хотя такой термометр и не может быть построен, тем не менее термодинамика позволяет вычислить, каковы были бы показания этого термометра, если бы такой термометр существовал. Температуру, вычисляемую термодинамически так, чтобы она совпала с отсчетом температуры от абсолютного нуля по воображаемому термометру, содержащему идеальный газ Максвелла, называют *абсолютной температурой* и обозначают через T . Под абсолютным нулем, как уже было сказано выше, понимают предел низких температур; при абсолютном нуле давление идеального газа Максвелла (охлаждаемого при любом неизменном объеме, становится равным нулю.

При выводе основного уравнения кинетической теории газов нам не приходилось делать предположений о том, по какому закону распределены скорости молекул. Поэтому уравнение $pv = \frac{2}{3}E$ справедливо для всех трех упомянутых выше разновидностей идеального газа Максвелла, Бозе и Ферми. Для идеальных газов уравнение $pv = \frac{2}{3}E$ является справедливым для сколь угодно низких температур, вплоть до абсолютного нуля. Что же касается уравнения Клапейрона, то оно близ абсолютного нуля справедливо только для идеального газа Максвелла, но не для идеальных газов Бозе и Ферми. В статистической механике доказывается, что при распределении скоростей по закону Бозе близ абсолютного нуля (если газ охлаждать при неизменном объеме) давление идеального газа убывает быстрее, чем понижается температура газа, и делается равным нулю при температуре, отличной от абсолютного нуля ($pv < RT$). Идеальный газ Ферми обладает противоположным свойством: близ абсолютного нуля (если газ охлаждать при неизменном объеме) давление убывает медленнее, чем понижается температура ($pv > RT$) и при абсолютном нуле газ сохраняет некоторое давление, отличное от нуля, обратно пропорциональное удельному объему в степени $\frac{1}{3}$. Область состояний, где сказываются различные свойства идеальных газов Максвелла, Бозе и Ферми, называют *областью вырождения газа*.

Поскольку в области вырождения газы Бозе и Ферми не подчиняются уравнению Клапейрона (уравнение Клапейрона здесь заменяется весьма сложным уравнением состояния), тогда как основное уравнение кинетической теории $pv = \frac{2}{3}E$ остается справедливым, то очевидно, что в области вырождения средняя энергия поступательного движения молекул газов Бозе и Ферми не является пропорциональной абсолютной температуре (рис. 189). Поступательное движение молекул идеального газа Бозе замирает раньше, чем температура делается равной абсолютному нулю; напротив молекулы газа Ферми сохраняют некоторую энергию поступательного движения и при абсолютном нуле (эту энергию называют *нулевой энергией*); она обратно пропорциональна удельному объему в степени $\frac{2}{3}$.

Молекулярно-кинетическое понимание абсолютной температуры как величины, измеряющей среднюю энергию поступательного движения молекул, являлось в свое время весьма продуктивным и сыграло исторически большую роль в развитии теоретической физики. Однако из сказанного выше ясно, что даже в

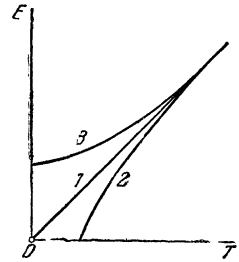


Рис. 189. Зависимость энергии поступательного движения молекул идеального газа от абсолютной температуры: 1 — по Максвеллу, 2 — по Бозе, 3 — по Ферми.

случае разреженных газов упомянутое молекулярно-кинетическое понимание абсолютной температуры в настоящее время является допустимым только со многими оговорками; в жидких и в твердых телах дело обстоит, как мы увидим, еще сложнее.

Абсолютная температура представляет собой столь важную величину, что, конечно, нельзя примириться с какой бы то ни было неточностью в трактовке этой величины.

До возникновения теории квантов вопрос о физической сущности абсолютной температуры казался наиболее простым, теперь этот вопрос является одним из наиболее сложных. Когда обнаружилось, что классическая молекулярно-кинетическая теория содержит в себе некоторые противоречия с фактами (об этих противоречиях, касающихся в особенности теплоемкостей, будет сказано в § 86), и когда на этой почве возникли новые квантово-статистические теории (в частности, теории Бозе и Ферми, упомянутые выше), убеждение в правильности простейшего молекулярно-кинетического понимания абсолютной температуры оказалось подорванным.

Вместе с тем никакое новое «наглядно-молекулярное» представление об абсолютной температуре до сих пор не установлено. Возможно, что новое наглядное и более полное представление об абсолютной температуре мы получим тогда, когда лучше изучим механизм взаимодействия вещества и излучения (ниже мы рассмотрим один из основных законов излучения, закон Стефана — Больцмана, согласно которому энергия, излучаемая так называемым абсолютно черным телом, строго пропорциональна четвертой степени T).

Поскольку в данное время молекулярно-кинетическое понимание абсолютной температуры поколеблено, особое значение приобретает безупречно правильная но, к сожалению, лишенная наглядности термодинамическая трактовка абсолютной температуры.

Ясно что сама постановка вопроса о разыскании соотношения между абсолютной температурой и энергией движения молекул идеального газа (рис. 189) показывает что *под абсолютной температурой следует понимать величину, которая установлена независимо от наших представлений об идеальном газе.*

Впервые Вильям Томсон (Кельвин) в 1848 г. *на втором начале термодинамики* обосновал понятие абсолютной температуры и указал, как именно эта величина может быть измерена без применения газового термометра. Этот метод был развит Клаузиусом. Не вдаваясь в подробности, излагать которые здесь нет возможности, заметим, что для правильного понимания абсолютной температуры надо преодолеть большие трудности. Дело в том что понятие абсолютной температуры тесно связано с другим не менее важным, но к сожалению тоже трудным для усвоения понятием «энтропия». (§ 102) Строго научный путь состоит в следующем. сначала надо разъяснить сущность второго начала и на его основе, не пользуясь газовой законами и понятием абсолютной температуры, установить понятие об энтропии. потом надо показать, как *понятие об энтропии влечет за собой представление об абсолютной температуре*, и разъяснить, как эта величина может быть измерима без применения газового термометра и почему приблизительно, при не слишком низких температурах, она равна газовой температуре, отсчетной от абсолютного нуля. при этом представление об абсолютном нуле надо дать, не прибегая к молекулярно-кинетической картине газа.

В указанном направлении должная научная строгость и общность были приданы методу Кельвина и Клаузиуса позднейшими авторами. Один способ обоснования понятий энтропии и абсолютной температуры был указан в 1909 г. Каратеодори, который развил идеи, высказанные в 1896 г. проф. Н. Н. Шиллером, и другой способ был развит в 1937 г. К. А. Путиловым.