

§ 86. Тепловое равновесие и распределение энергии по степеням свободы

Поскольку разность температур двух каких-либо тел представляет собой меру отклонения этих тел от состояния теплового равновесия друг с другом, то очевидно, что наглядное молекулярно-кинетическое понимание теплового равновесия тесно связано с молекулярно-кинетическим пониманием температуры. Если исключить область весьма низких температур, где классическая теория неприменима (и если оставить в стороне некоторые принципиальные трудности в статистической механике), то, как показал Максвелл, *тепловое равновесие тел есть то состояние, когда у этих тел равны энергии, приходящиеся в среднем на одну степень свободы движения молекулы.*

Напомним, что под числом степеней свободы подразумевают число независимых движений (или, что то же, число координат, которые определяют положение тела или частицы в пространстве). У одноатомных газов, т. е. таких, молекула которых содержит лишь один атом (таковы аргон, гелий, пары металлов), каждая молекула может иметь три независимых движения вдоль трех взаимно перпендикулярных координатных осей; таким образом, она обладает тремя степенями свободы. Молекула двухатомного газа (сюда относятся: водород H_2 , азот N_2 , кислород O_2 , окись углерода CO и др.) имеет пять степеней свободы, так как кроме трех поступательных движений она может иметь еще два вращательных движения вокруг двух взаимно перпендикулярных осей, составляющих прямой угол с линией, соединяющей оба атома. Вращение двухатомной молекулы вокруг этой последней линии не должно приниматься в расчет. Формально оно не должно приниматься в расчет потому, что при вращении вокруг этой оси, являющейся осью симметрии, положение молекулы в пространстве, определяемое ее геометрическим очертанием, не изменяется. С физической же точки зрения оно не должно приниматься в расчет потому, что благодаря малому моменту инерции энергия вращательного движения молекулы вокруг этой оси мала. По тем же причинам при определении числа степеней свободы молекулы одноатомного газа не принимаются в расчет ее вращательные движения. (Современные теоретические представления позволяют дать более полное и строгое объяснение, почему не должны учитываться вращения молекул вокруг их осей симметрии; это пояснено в т. III).

Молекулы трехатомного газа (если центры трех атомов не расположены на одной прямой) имеют шесть степеней свободы: из них три степени поступательного движения и три степени вращательного движения. Эти же шесть степеней свободы присущи всякой молекуле, содержащей более трех атомов.

Если двухатомная или вообще многоатомная молекула летит с особенно большой скоростью, то при столкновении она имеет шанс

испытать сильный удар, в результате чего атомы, ее составляющие, приходят в колебание около своих средних положений. Этим создаются новые степени свободы. Понятно, что с повышением температуры число молекул, получивших такие добавочные степени свободы, будет увеличиваться.

Закон, установленный Максвеллом (закон равномерного распределения энергии по степеням свободы), гласит: *на каждую степень свободы (независимо от характера движения и химической природы вещества) приходится в среднем вполне определенная энергия ϵ , которая пропорциональна абсолютной температуре тела*. Коэффициентом пропорциональности служит половина больцмановской постоянной. Таким образом,

$$\epsilon = \frac{1}{2} kT. \quad (14)$$

Так как молекула любого газа имеет три поступательные степени свободы, то из закона Максвелла вытекает, что средняя поступательная энергия молекулы любого газа равна $\frac{3}{2}kT$. Этот результат мы нашли в § 84, исходя из основного уравнения кинетической теории газов и из газовых законов.

Обозначим буквой i число степеней свободы одной молекулы. Для одноатомного газа $i=3$, для двухатомного $i=5$ и для трехатомного $i=6$. На основании закона Максвелла легко вывести выражение молекулярно-кинетической энергии E 1 моля газа (с учетом энергии вращения молекулы):

$$E = Ni \frac{1}{2} kT = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} RT;$$

здесь R — универсальная газовая постоянная.

Если условимся измерять энергию в калориях, то нужно принять $R \approx 2$, и мы будем иметь:

$$E = iT \text{ кал/моль}. \quad (15)$$

Внутренняя энергия реального газа складывается в основном из молекулярно-кинетической и молекулярно-потенциальной. Считают, что взаимодействие молекул в газах не отражается на числе степеней свободы движения молекул, и на этом основании применяют формулу (15) не только для разреженного, но и для сжатых газов; при этом молекулярно-потенциальную энергию учитывают по различным приближенным формулам.

По мере повышения температуры газа возникают колебания (вибрации) атомов внутри молекулы. В этом случае, прилагая закон Максвелла, приходится считать, что число степеней свободы увеличивается. Зная строение молекулы и предусматривая возможные колебания атомов внутри молекулы, можно было бы подсчитать до-

полнительно возникающие вибрационные степени свободы. Дело, однако, осложняется тем, что внутримолекулярные колебания атомов возникают не во всех молекулах сразу при какой-либо определенной температуре, но постепенно, сначала в небольшом числе молекул и по мере роста температуры во все большем числе молекул.

Картина молекулярного движения в жидкостях еще недостаточно выяснена, чтобы можно было сделать определенные заключения о числе степеней свободы молекул жидкости. Во всяком случае в жидкостях уже нельзя пренебрегать влиянием взаимодействия молекул на ограничение свободы движения молекул.

В твердых телах молекулы совершают колебательные движения. Для точного описания прямолинейного колебательного движения материальной точки должны быть указаны две координаты: одна из них определяет положение центра колебаний на прямолинейной траектории, другая определяет смещение колеблющейся точки. Поэтому материальная точка, совершающая прямолинейные колебания, имеет две степени свободы. При гармоническом колебательном движении среднее по времени значение кинетической энергии равно среднему значению потенциальной энергии. В связи с этим условно считают, что при гармоническом колебании энергия одной степени свободы — потенциальная, энергия другой степени свободы — кинетическая.

Во многих твердых (кристаллических) телах каждый атом колеблется самостоятельно, причем он совершает одновременно три прямолинейных колебания около трех взаимно перпендикулярных осей. Отсюда следует, что *каждый атом твердого тела обладает шестью степенями свободы* ($i=6$). Применив закон равномерного распределения энергии, найдем, что энергия атомных колебаний для 1 грамм-атома твердого вещества будет выражаться формулой

$$\dot{U} = iT \text{ кал/г-атом.} \quad (16)$$

Половина этой энергии представляет собой энергию молекулярно-кинетическую. Однако следует заметить, что в действительности колебания атомов в твердом теле (как и внутриаомные колебания атомов в газовых молекулах) не являются гармоническими колебаниями, и поэтому средняя потенциальная энергия колебаний не равна средней кинетической энергии. В связи с этим вместо формулы (16) правильнее пользоваться формулой

$$E = \frac{i}{2} T \text{ кал/г-атом,} \quad (17)$$

где $i=6$. Что же касается потенциальной энергии колебаний, то она меньше E на величину, которая зависит от того, насколько колебания атомов отстают от гармонических.

Если в узлах кристаллической решетки расположены не отдельные атомы, а молекулы или группы атомов, то при невысоких температурах каждая из этих атомных групп колеблется как целое относительно своего положения равновесия. При повышении температуры возникают колебания атомов внутри атомной группы; число степеней свободы i постепенно возрастает.

Мы видим, таким образом, что максвеллов закон равномерного распределения энергии по степеням свободы имеет тот существенный недостаток, что число молекулярных степеней свободы любого реального тела не остается при нагревании или охлаждении тела неизменным, но изменяется с изменением состояния тела.

Установлено, что если постепенно нагревать газ, который был охлажден до температуры, близкой к абсолютному нулю, то даже вращательные степени свободы проявляются не сразу у всех молекул газа. При крайне низких температурах вращение молекул замирает, и все многоатомные газы ведут себя как одноатомные, т. е. молекулы их имеют только три степени свободы поступательного движения и нуль степеней свободы вращения. Аналогичная картина наблюдается и при постепенном нагревании любого твердого тела, которое было охлаждено до температуры, близкой к абсолютному нулю: нормальное число степеней свободы колебательного движения атомов (относительно положений равновесия в узлах кристаллической решетки) проявляется не сразу; если пользоваться формулой (17), то при низких температурах i не равно 6, а меньше 6, и тем меньше, чем ниже температура тела.

Вместо того чтобы считать число степеней свободы переменной величиной, в настоящее время является общепринятым рассматривать максвеллов закон равномерного распределения энергии по степеням свободы как *предельный* закон, справедливый только для тех степеней свободы, которые, как принято выражаться, являются *полностью возбужденными*. Среднюю энергию, приходящуюся на две степени свободы колебательного движения, вместо закона Максвелла $\epsilon = kT$ определяют к в а н т о в о й ф о р м у л о й П л а н к а:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0}{e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1}, \quad (18)$$

где ϵ_0 — константа, характеризующая данное колебательное движение (величина ϵ_0 пропорциональна частоте колебаний); k — константа Больцмана.

При достаточно высокой температуре, когда kT значительно превышает ϵ_0 , и когда, следовательно, отношение $\frac{\epsilon_0}{kT}$ представляет собой величину малую сравнительно с единицей, формула Планка

как нетрудно сообразить, переходит в закон Максвелла. Действительно, в этом случае

$$e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} \approx 1 + \frac{\epsilon_0}{kT}$$

и, стало быть,

$$\epsilon \approx kT.$$

Из формулы Планка видно, что распределение энергии между «недовозбужденными» степенями свободы является неравномерным; на колебания с большой частотой (в этом случае знаменатель формулы Планка велик) приходится в среднем при температуре T меньшая энергия, чем на колебания с малой частотой.

Частота колебания атомов в кристаллическом теле зависит от квазиупругой силы, действующей на атом, отклоненный от положения равновесия. При прочих одинаковых условиях эта квазиупругая сила будет тем более велика, чем меньше расстояние между узлами кристаллической решетки, поэтому сильное сжатие или растяжение кристалла должно влиять на частоту колебаний, а следовательно, и на среднюю энергию колебаний. Стало быть, средняя энергия, приходящаяся по формуле Планка на одно колебание, изменяется не только в зависимости от температуры, но может также изменяться при постоянной температуре в зависимости от давления, если давление весьма велико.

§ 87. Максвеллова теория газовых теплоемкостей

Опыты, проведенные в сороковых годах прошлого столетия Джоулем, Гирном и Томсоном (Кельвином), показали, что внутренняя энергия газов, если газ сжат не слишком сильно, зависит только от температуры, $U=f(T)$. Суть этих опытов (здесь мы не касаемся некоторых усложняющих дело моментов) состояла в том, что теплоизолированному газу предоставляли возможность расширяться в пустоту. При этом газ не производил работы, не получал и не отдавал тепла, поэтому внутренняя энергия его оставалась неизменной; опыты показали, что и температура газа остается в этом случае неизменной.

Теми же опытами Джоуля и Томсона (Кельвина) было обнаружено, что внутренняя энергия сильно сжатых газов зависит не только от температуры, но и от плотности: $U=f(T, v)$. Поэтому при постоянстве внутренней энергии изменение плотности газа — расширение теплоизолированного газа в пустоту — влечет за собой изменение температуры (э ф ф е к т Д ж о у л я — Т о м с о н а).

В технических расчетах часто приписывают реальным газам свойства идеального газа, т. е. в целях упрощения допускают, что между