

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 (эффект Джоуля — Томсона).

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

молекулами газа вовсе не существует сил притяжения, а силы отталкивания проявляются только в моменты соударения молекул. Предполагая, что соударение молекул происходит по законам удара идеально упругих тел, можно считать, что энергия взаимодействия молекул в идеальном газе равна нулю. Тогда внутренняя энергия газа  $U$  равна молекулярно-кинетической энергии  $E$ , которая, как было показано, выражается простой формулой

$$U = E = \frac{i}{2} RT, \quad (19)$$

где  $i$  — число степеней свободы молекулы газа. Напомним, что для одноатомного газа  $i=3$ , для двухатомного  $i=5$ , для многоатомного  $i=6$ , если не учитывать проявляющихся при повышении температуры дополнительных степеней свободы атомных колебаний.

Как известно, *теплоемкость при постоянном объеме*  $C_v$  представляет собой количество тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы нагреть его на  $1^\circ$ , когда объем тела остается постоянным. Очевидно, что при неизменности объема газа вся энергия, сообщаемая идеальному газу в форме тепла, идет на увеличение внутренней энергии газа. Если температура  $T$  газа повысится на  $1^\circ$ , то, как легко видеть из формулы (19), внутренняя энергия 1 моля увеличится на  $\frac{i}{2} R \approx i$  калорий. Следовательно, теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  моля идеального газа равна:

$$C_v = \frac{i}{2} R \approx i \frac{\text{кал}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}, \quad (20)$$

т. е. *теплоемкость  $C_v$  идеального газа по классической теории должна быть величиной постоянной, не зависящей от химической природы газа и численно равной (для 1 моля в калориях) числу степеней свободы молекулы газа:*

для одноатомного газа  $C_v \approx 3$  кал на 1 моль,

для двухатомного газа  $C_v \approx 5$  кал на 1 моль,

для многоатомного газа  $C_v \approx 6$  кал на 1 моль.

Этот вывод теории Максвелла близко соответствует действительности, если его применять к слабо сжатым газам, находящимся при температурах не слишком низких и не чрезмерно высоких. При высоких температурах не только появляются колебательные степени свободы, но наступает диссоциация<sup>1)</sup> газа, т. е. некоторые молекулы распадаются на две или на большее число более мелких молекул. Зависимость теплоемкости от температуры вследствие этого усложняется. При весьма низких температурах, как уже было сказано, закон равномерного распределения энергии по степеням свободы, а стало быть и формула (20) неприменимы.

<sup>1)</sup> Латинское dissociatio — разъединение.

Поскольку теплоемкость газа остается неизменной, очевидно, что количество тепла, потребное для нагревания 1 моля газа от абсолютного нуля до температуры  $T$ , будет равно  $C_v T$  при условии, что объем газа поддерживают постоянным (в этом случае газ не производит работы и на него не затрачивают работы; поэтому внутренняя энергия газа равна всей сообщенной газу теплоте):

$$U = C_v T. \quad (21)$$

Если делать расчет не на 1 моль, а на 1 г, то получится аналогичная формула:

$$U_{12} = c_v T,$$

где  $c_v$  — «граммовая» (удельная) теплоемкость при неизменном объеме.

Уравнение (21) называют обычно законом Джоуля. Применительно к реальным газам закон Джоуля в такой же мере неточен, как и уравнение Клапейрона, но в приближенных расчетах и в особенности в технических расчетах законом Джоуля широко пользуются и часто получают удовлетворительное согласие с данными опыта. Применяя закон Джоуля к области высоких температур, надо иметь в виду, что при высоких температурах происходит возрастание теплоемкости  $C_v$  в связи с проявлением атомных колебаний и в связи с частичным распадом молекул на атомы.

Если, нагревая тело, предоставляют ему возможность расширяться, поддерживая давление на тело неизменным, то часть сообщенной телу теплоты идет на производство работы расширения. Поэтому теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  больше, чем теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$ .

Представим себе, что 1 моль газа заключен в цилиндр, закрытый сверху поршнем, который нагружен гирей, уравнивающей давление газа. При нагревании газ будет расширяться и произведет работу, равную  $p(v_2 - v_1)$ . По уравнению Клапейрона  $p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1)$ . Отсюда видим, что 1 моль газа, нагреваемого при постоянном давлении, каково бы ни было это давление, на  $1^\circ$  ( $T_2 - T_1 = 1^\circ$ ), производит вследствие расширения работу, как раз равную универсальной газовой постоянной. Выраженная в тепловых единицах, эта работа равна 2 кал. Она одинакова для одноатомного, двухатомного и многоатомного газов. Приращение внутренней энергии моля газа при нагревании его на  $1^\circ$  равно  $C_v$ . Следовательно, теплота, потребная для нагревания 1 моля газа на  $1^\circ$  при постоянном давлении — мольная *теплоемкость газа при постоянном давлении*, — равна:

$$C_p = C_v + R, \quad (22)$$

или, учитывая, что приближенно  $R$  равно 2 кал:

$$C_p \approx C_v + 2 \text{ кал/градус} \cdot \text{моль}.$$

Уравнение (22) носит название уравнения Роберта Майера. Посредством этого уравнения Майер, зная  $R$  в килограмм-метрах, а  $C_p$  и  $C_v$  в килокалориях, впервые (в 1842 г.) установил, какому числу килограмм-метров эквивалентна 1 ккал<sup>1)</sup>.

Подставляя в уравнение Роберта Майера значения  $C_v$ , мы видим, что грамм-молекулярная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  одноатомного газа равна 5 кал, двухатомного 7 кал и многоатомного 8 кал. Отсюда отношение указанных теплоемкостей  $\frac{C_p}{C_v}$ , которое обычно обозначают греческой буквой  $\kappa$  (каппа), равно для одноатомных газов  $\frac{5}{3} = 1,67$ , для двухатомных  $\frac{7}{5} = 1,40$  и для многоатомных  $\frac{8}{6} = 1,33$ . Отношение теплоемкостей  $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$  играет важную роль в термодинамической характеристике тел.

Газ	$C_v$	$C_p$	$\frac{C_p}{C_v}$
Одноатомный . . . . .	3	5	1,67
Двухатомный . . . . .	5	7	1,40
Трехатомный . . . . .	6	8	1,33

Указанные выводы теории для области нормальных температур (не слишком высоких и не слишком низких) хорошо согласуются с данными опыта. Это можно видеть из сопоставления, приводимого в нижеследующей таблице:

Газ	$C_p/C_v$		Газ	$C_p/C_v$	
	по измерению	по вычислению		по измерению	по вычислению
Аргон . . . . .	1,67	1,67	Кислород . . . . .	1,40	1,40
Водород . . . . .	1,41	1,40	Пары воды . . . . .	1,31	1,33
Азот . . . . .	1,41	1,40	Метан . . . . .	1,30	1,33

<sup>1)</sup> Следует предостеречь против грубо ошибочного обобщения на конденсированные состояния уравнения (22) в форме

$$C_p = C_v + p \frac{dv}{dT}$$

Пишут  $dQ = dU + p dv$ , откуда  $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ , и заменяют  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$  через  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ , т. е.  $C_v$ , что для жидкостей и твердых тел, да и для сжатых газов, понятно, совершенно недопустимо, а законно только для разреженных газов, когда  $U$  почти не зависит от давления и плотности и определяется одной температурой.

Для газов, молекулы которых состоят из большого числа атомов, выводы максвелловой теории теплоемкости расходятся с данными опыта; в этом случае уже при нормальной температуре сильно сказываются внутримолекулярные колебания атомов, распад ассоциированных молекул и другие явления. Так, пары этилового спирта  $C_2H_5O$  имеют теплоемкость при постоянном объеме  $C_v = 18,9$  вместо 6; для них  $\kappa = 1,1$  вместо 1,33. Для паров хлороформа  $C_v = 15,2$ . Для метилового спирта  $C_v = 13$ .

Случаи расхождения между данными опыта и выводами максвелловой теории теплоемкостей наблюдаются и у некоторых двухатомных газов, у которых внутримолекулярные колебания в значительной мере возбуждены уже при нормальных температурах. Например, двухатомные пары хлора имеют  $C_v = 6$  вместо 5, а теплоемкость паров иода при нормальной температуре еще больше:  $C_v = 6,6$ .

При значительном повышении температуры теплоемкость всех двухатомных и многоатомных газов значительно возрастает. Это объясняется тем, как уже было пояснено выше, что проявляются внутримолекулярные колебания атомов, а при дальнейшем увеличении температуры происходит частичный распад — термическая диссоциация — молекул. На рис. 190 показан характерный ход изменения теплоемкости газов (водорода и углекислоты).

В температурных пределах от 0 до  $2000^\circ C$  изменение теплоемкости удовлетворительно (с точностью до 1—2%) определяется параболической зависимостью:

$$C_v = C_v^0 + \alpha t + \beta t^2. \quad (23)$$

Для водорода

$$\begin{aligned} C_v^0 &= 4,85 \\ \alpha &= 0,0007 \\ \beta &= 0 \end{aligned}$$

Для кислорода, азота и воздуха

$$\begin{aligned} C_v^0 &= 4,97 \\ \alpha &= 0,00017 \\ \beta &= 0,00000031 \end{aligned}$$

Для углекислоты

$$\begin{aligned} C_v^0 &= 6,70 \\ \alpha &= 0,0045 \\ \beta &= 0,00000102 \end{aligned}$$

Для аммиака

$$\begin{aligned} C_v^0 &= 6,65 \\ \alpha &= 0,00465 \\ \beta &= 0,00000135 \end{aligned}$$

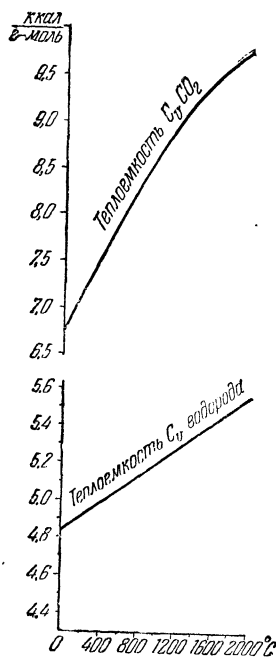


Рис. 190. Изменение теплоемкости водорода и газообразной углекислоты в зависимости от температуры.

**Термическая диссоциация.** По закону равномерного распределения энергии на каждую степень свободы в газе приходится в среднем количество энергии, равное  $\frac{1}{2}kT$ . В газах с многоатомными молекулами, где, кроме поступательных и вращательных движений молекулы, имеются еще и колебательные движения атомов в молекуле, энергия этих колебаний при повышении температуры возрастает пропорционально температуре. Поэтому при достаточном повышении температуры многоатомного газа некоторая часть его молекул оказывается разрушенной, разбившейся на более простые молекулы. Так, например, молекула азотноватого ангидрида  $N_2O_4$  при повышении температуры распадается на две молекулы двуокиси азота  $NO_2$ ; увеличение числа молекул в газе немедленно сказывается изменением его плотности по отношению к стандартному газу (воздуху или водороду).

Изменение химического состава вещества, являющееся результатом распада его молекул на более простые, называется *диссоциацией*. Поскольку диссоциация происходит вследствие повышения температуры (как в случае  $N_2O_4$ ), она называется *термической*. Характерным случаем термической диссоциации является диссоциация паров серы; в парах серы при температуре ниже  $800^\circ C$  находятся молекулы  $S_8$ , при температурах же более высоких молекула  $S_8$  распадается на три молекулы  $S_2$ . При помощи электрической дуги удалось разбить двухатомные молекулы водорода  $H_2$  на одноатомные  $H$  (так называемый «атомный водород»).

Нет сомнения, что вообще всякий многоатомный газ при достаточном повышении температуры диссоциирует; одним из последствий этой диссоциации является сильное изменение теплоемкости газа  $C_v$ .

Для осуществления диссоциации требуется приток тепла, что сказывается в увеличении теплоемкости. С другой стороны, при распаде сложной молекулы на более простые резко изменяется число степеней свободы, что также вызывает изменение теплоемкости.

Если, повысив температуру газа и таким образом добившись его диссоциации, мы затем медленно понизим температуру до исходной точки, то разбитые части первоначальных молекул постепенно вновь соединятся, т. е. газ вернется к первоначальному состоянию. Это значит, что процесс диссоциации есть процесс «обратимый».

Для хода некоторых металлургических реакций и для режима сгорания высокосортных топлив в карбюраторных двигателях немаловажное значение имеет термическая диссоциация углекислоты на кислород и окись углерода, а также диссоциация водяного пара на кислород и водород. В обоих случаях *степень диссоциации*  $\alpha$ , т. е. отношение числа распавшихся молекул к первоначальному числу молекул, зависит от давления. При давлениях порядка  $0,1 \text{ ат}$  число распавшихся молекул примерно в два раза больше, чем для той же температуры при давлении в  $1 \text{ ат}$ .

Диссоциация  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  становится заметной только при очень высоких температурах. Для нормального давления (1 ат) степень диссоциации указанных газов достигает примерно 1% при температуре около  $1800^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры вызывает у  $\text{CO}_2$  быстрое увеличение степени диссоциации; при температуре около  $2700^\circ\text{C}$  примерно половина углекислоты диссоциирована на кислород и окись углерода (рис. 191). Степень диссоциации водяного пара растет медленнее. При температуре  $3000^\circ\text{C}$  диссоциирована, по-видимому,  $\frac{1}{5}$  молекул водяного пара.

Следует отметить, что числовые значения степени диссоциации при высоких температурах трудно измерить или вычислить с удовлетворительной точностью; поэтому данные разных авторов существенно различаются.

Вследствие диссоциации продуктов сгорания при взрыве паров бензина в двигателях внутреннего сгорания максимальная температура взрыва оказывается примерно на  $200^\circ$  ниже, чем она была бы при отсутствии диссоциации.

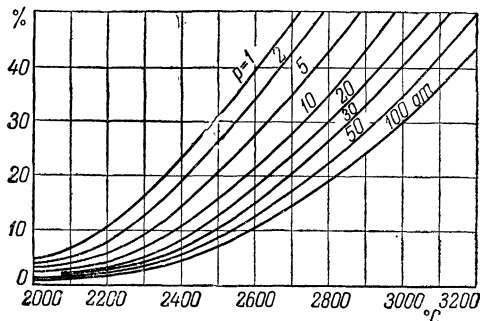


Рис. 191. Степень диссоциации  $\text{CO}_2$  (в процентах) при различных температурах и давлениях.

## § 88. Молекулярно-кинетическое пояснение работы расширения газа

С молекулярно-кинетической точки зрения работа, производимая газом при расширении, осуществляется за счет того, что удар молекул газа об отступающий от них поршень уносит часть кинетической энергии молекул. При сжатии газа, наоборот, молекулы газа, ударяясь о движущийся им навстречу поршень, приобретают дополнительную энергию.

Пусть при расширении газа поршень движется со скоростью  $\omega$ . Какая-либо молекула газа, которая относительно неподвижных стенок перемещалась в направлении отступающего поршня со скоростью  $u$ , налетит на поршень со скоростью  $u - \omega$  и с такой же по величине, но обратной по направлению скоростью отразится от него, т. е. после отражения будет иметь относительно неподвижных стенок скорость  $u - 2\omega$ . Стало быть, при каждом ударе об отступающий со скоростью  $\omega$  поршень молекула газа, двигавшаяся со скоростью  $u$  (где  $u \gg \omega$ ), утрачивает часть своей