

Внутреннюю энергию тела в термодинамике разбивают на две чисто термодинамические составляющие: на связанную энергию и на свободную энергию, причем мерой связанной энергии является теплота, отдаваемая в изотермическом процессе; мерой свободной энергии является работа, производимая телом при изотермическом процессе.

Наконец, иную, третью классификацию мы должны принять в *прикладной физике*. Здесь мы вправе различать: 1) механическую энергию, 2) потенциальную энергию тяжести, 3) внутреннюю энергию нагретых тел, 4) акустическую энергию, 5) лучистую энергию (подразделяя ее на энергию света, энергию теплового излучения, фотохимическую энергию, энергию рентгеновских лучей, энергию космических лучей), 6) электрическую энергию, подразделяя ее на энергию зарядов и тока, и 7) энергию магнитную.

Далее следовало бы указать классификацию видов энергии с точки зрения *теоретической физики*. В сравнении с другими эта классификация должна иметь большой философский интерес. Но вопрос не легок, и разрешение его, мне думается, неизбежно сопряжено с дискуссией по основным вопросам теоретической физики. Дело в том, что вследствие закона пропорциональности энергии и массы физико-теоретическая классификация видов энергии должна быть как-то сопряжена с классификацией «видов массы», т. е. должна учитывать возможные различия в *происхождении* массы элементарных частиц (протонов, электронов, позитронов, нейтронов, фотонов).

Наконец, практически важна *техничко-экономическая классификация* видов энергии. В этой классификации с наибольшей ясностью должно быть отражено отношение человека к природе. Ее схема такова: 1) энергия солнечной радиации, 2) гидравлическая энергия (в широком смысле этого слова, включая сюда энергию прибоев), 3) энергия ветра, 4) энергия топлива, 5) механическая энергия, 6) внутренняя энергия пара и сжатых газов, 7) химическая энергия (в частности, энергия взрывчатых веществ), 8) электрическая энергия, 9) мускульная энергия людей и животных.

2.8. Внутренняя энергия

Что представляет собой внутренняя энергия тела? В слабо сжатых газах, где взаимодействие между молекулами проявляется лишь при соударении молекул, внутренняя энергия складывается главным образом из энергии *поступательного* и *вращательного* движения молекул, во-первых, и из внутриатомной энергии, во-вторых. Кинетическая энергия молекул и внутриатомная энергия от плотности газа почти не зависят и *являются функцией одной лишь температуры*. При одинаковой температуре средняя энергия поступательного движения молекул для всех газов (независимо от их химической природы) одинакова. Это замечание является следствием *закона равномерного распределения энергии по степеням свободы*, установленного Максвеллом в 1860 г.

Под *числом степеней свободы* подразумевают *число независимых движений* (или, что то же, *число координат*, которые определяют положение тела в пространстве). Каждый атом одноатомного газа (аргона, гелия и т. д.) имеет три степени свободы соответственно трем независимым движениям в направлении трех взаимно перпендикулярных координатных осей. Каждая молекула двухатомного газа (водорода, кислорода, азота и т. д.) имеет пять степеней свободы, так как, помимо трех поступательных движений, она может испытывать еще два вращательных движения вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. (Вращение двухатомной молекулы вокруг третьей продольной оси, на которой лежат оба атома, не должно приниматься в расчет. Формально оно не должно приниматься в расчет потому, что при вращении вокруг этой продольной оси, являющейся осью полной симметрии, положение молекулы в пространстве, определяемое геометрическим очертанием молекулы, не изменяется. С физической же точки зрения оно не

должно учитываться потому, что вследствие малого момента инерции энергия вращательного движения молекулы вокруг этой оси мала. По тем же причинам при определении числа степеней свободы атома одноатомного газа не принимают в расчет вращение атома.) Каждая молекула трехатомного и вообще многоатомного газа (двуокиси серы, паров воды и т. д.) имеет шесть степеней свободы: из них три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения. Но при высоких температурах в многоатомных молекулах происходят колебания атомов относительно положений равновесия, а при дальнейшем нагревании газа — распад (диссоциация) молекул на атомы. В связи с этим при высоких температурах подсчет числа степеней свободы усложняется.

Согласно закону Максвелла, каждая степень свободы движения молекулы (независимо от характера движения и химической природы вещества) в среднем обладает вполне определенной энергией ϵ , которая пропорциональна абсолютной температуре тела, причем коэффициентом пропорциональности служит половина постоянной Больцмана, которая представляет собой частное от деления универсальной газовой постоянной на число Авогадро:

$$\epsilon = \frac{k}{2} T, \quad (2.4)$$

где

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.}$$

Пусть число степеней свободы одной молекулы есть i (для одноатомного газа $i = 3$, для двухатомного $i = 5$ и для многоатомного $i = 6$). Если не учитывать внутриатомную энергию, то на основании сказанного внутренняя энергия одного моля газа

$$U = \frac{i}{2} RT. \quad (2.5)$$

Таким образом, по теории Максвелла *молярная теплоемкость газа при постоянном объеме не зависит от термодинамического состояния газа* (для одноатомного газа $C_v \approx 3$ кал, для двухатомного газа $C_v \approx 5$ кал, для многоатомного газа $C_v = 6$ кал). Дело осложняется, однако, постепенным возбуждением при повышении температуры внутримолекулярных колебаний атомных ядер. При высоких температурах становится необходимым учитывать еще температурное нарастание внутриатомной энергии («возбуждение» электронного состояния атомов) и термическую диссоциацию, в связи с чем зависимость внутренней энергии газа от температуры оказывается весьма сложной.

Для сжатых газов уже при давлении в несколько атмосфер возникает необходимость учитывать *энергию взаимодействия молекул*. По Ван-дер-Ваальсу, энергия взаимодействия молекул может быть принята равной $-a/v$. Но, как уже было отмечено, теория Ван-дер-Ваальса только качественно соответствует данным опыта; для более или менее точных расчетов она непригодна. Поправки, предложенные многими авторами, не привели к цели. Выражение для энергии взаимодействия молекул, которое может быть получено для некоторых газов из уравнения состояния Камерлинг-Оннеса, является крайне громоздким.

Несмотря на указанные трудности, классическая статистическая механика способна дать отчетливое представление о свойствах газообразного состояния вещества, за исключением *области крайне низких температур*, близких к абсолютному нулю.

Экспериментальные исследования школы Нернста в 1909—1911 гг. показали, что все многоатомные газы при крайне низких температурах ведут себя как одноатомные газы: их теплоемкость падает до 3 кал. При температуре, близкой к абсолютному нулю, теплоемкость газа становится исчезающе малой. Формальное объяснение этого факта дала квантовая статистика

Бозе — Эйнштейна и Ферми. С точки зрения квантовой статистики при низких температурах разреженные газы должны приходить в особое состояние, когда давление газа перестает зависеть от температуры, а теплоемкость обнаруживает зависимость от удельного объема; это так называемое *вырождение газа*.

В твердых телах молекулы (атомы) не могут совершать поступательного движения. Кроме того, для них (как и для жидкостей) существенное значение приобретает энергия взаимодействия частиц. Для описания колебательного движения должны быть заданы две координаты: одна из них определяет положение центра колебаний, другая — смещение колеблющейся точки. В соответствии с этим материальная точка, колеблющаяся по прямой, обладает двумя степенями свободы. Энергия одной степени свободы — это энергия потенциальная, энергия второй степени свободы — кинетическая.

В твердом теле каждый атом совершает, вообще говоря, самостоятельные колебательные движения. При этом колебания каждого атома в пространстве можно разложить по трем взаимно перпендикулярным направлениям. В соответствии с этим каждый атом твердого тела обладает шестью степенями свободы. Поэтому по теории Максвелла теплоемкость моля твердого тела C_v должна быть неизменно равна примерно 6 кал и для химически сложных веществ теплоемкость одного моля твердого тела должна быть равна $6n \text{ кал}$, где n есть число атомов в молекуле. При нормальной температуре молярная теплоемкость большинства одноатомных твердых тел действительно близка к 6 кал . Этот факт известен уже более 100 лет и носит название *правила Дюлонга и Пти*.

Для химических соединений существует правило, установленное эмпирически Нейманом (1831 г.) и позже тщательно проверенное Коппом: молярная теплоемкость химического соединения, взятого в твердом состоянии, равна сумме грамм-атомных теплоемкостей составляющих его элементов. Однако для приложимости правила Неймана — Коппа во многих случаях приходится считать грамм-атомную теплоемкость элемента отличной от 6 кал .

При низких температурах правила Дюлонга — Пти и Неймана — Коппа совершенно не оправдываются. При понижении температуры теплоемкость убывает и при температуре, близкой к абсолютному нулю, становится исчезающе малой. Это означает, что при низких температурах уже больше не существует пропорциональности между внутренней энергией твердого тела и абсолютной температурой. Следовательно, в области низких температур неверен принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы или же происходит изменение (уменьшение) числа степеней свободы. Обе эти возможности приводят к одному и тому же результату — к необходимости коренного пересмотра классической статистической механики. Этот пересмотр применительно к проблеме твердого тела был произведен в 1907 г. Эйнштейном на основе развитой Планком теории квантов и позже многими авторами. Наибольшего успеха в отношении согласия теории с опытом достиг Дебай, установивший, в частности, что при крайне низких температурах внутренняя энергия твердого тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры.

Три истекших десятилетия были переломом, когда проблема твердого тела в особенности привлекала внимание физиков. Общее направление исследований заключалось в стремлении вычислить величину внутренней энергии тела, принимая в качестве основного аргумента, определяющего свойства тела, *собственную частоту колебаний атомов*. Было предложено множество формул, связывающих собственную частоту колебаний атомов с различными термодинамическими величинами. Среди них некоторые близко соответствуют истине, но, к сожалению, нет ни одной, про которую можно было бы с уверенностью сказать, что она вполне точна.

В области нормальных и высоких температур принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы хорошо оправдывается. Теоретическое вычисление внутренней энергии твердых тел весьма усложняется тем, что при нагревании происходит расширение тела, центры колебаний атомов раздвигаются и в связи с этим, во-первых, возрастает молекулярно-потенциальная энергия тела (она возрастает в некоторой неизвестной нам зависимости от удельного объема) и, во-вторых, изменяется (убывает) квазиупругая сила колебаний.

При плавлении происходит резкое изменение числа степеней свободы и одновременно обычно значительно увеличивается удельный объем. Хотя температура в процессе плавления и остается постоянной, но нельзя утверждать, что при плавлении изменяется только одна молекулярно-потенциальная энергия. Напротив, есть все основания думать, что при плавлении изменяется также число степеней свободы, приходящихся на долю молекулярно-кинетической энергии.

О характере молекулярных движений в жидкостях нет общепризнанных воззрений. В этом отношении жидкости изучены хуже, чем газы и твердые тела. Некоторые закономерности установлены только для класса так называемых *нормальных* жидкостей, где поступательное и вращательное движения совершает отдельно каждая из молекул жидкости. По-видимому, большинство жидкостей принадлежит ко второму классу — к классу ассоциированных жидкостей, где наряду с независимыми молекулами существуют более или менее обширные комплексы молекул (чаще всего парные или тройные молекулы). Типичным представителем ассоциированных жидкостей является вода.

Атомные и молекулярные электрические взаимодействия, несмотря на быстрые движения электронов вокруг положительных ядер (а правильнее было бы сказать, что именно вследствие чрезвычайной быстроты этих движений), часто можно рассматривать как взаимодействия электростатические, причем, разумеется, приходится учитывать не какие-либо мгновенные положения электронов и ядер, а некоторое среднее по времени заполнение пространства электрическими зарядами. Про эту замену сложных электродинамических расчетов простым вычислением электростатических сил было бы рискованно сказать, что она достаточно обоснованна. Но в очень многих случаях эта замена электродинамики электростатикой блестяще оправдана согласием выводов теории с фактами.

Между атомами при малой удаленности их друг от друга возникает *сила отталкивания*, крайне быстро возрастающая при их сближении (во многих случаях сила взаимного отталкивания электронных оболочек изменяется обратно пропорционально десятой степени расстояния). Та же сила взаимного отталкивания электронных оболочек действует между ионами, препятствуя тяготеющим друг к другу разноименным ионам сблизиться до полного соприкосновения. Та же сила возникает при сближении нейтральных молекул и отбрасывает соударяющиеся молекулы друг от друга так, как если бы молекулы были подобны упругим шарам. Сила отталкивания в большей мере, чем какие бы то ни было силы притяжения, является атрибутом (т. е. неотъемлемым свойством) вещества. Можно вообразить существование идеального газа, атомы которого совершенно лишены сил притяжения, но невозможно представить себе вещество, атомы которого не были бы наделены силами отталкивания, проявляющимися хотя бы в моменты соударения.

Факты показывают, что нельзя провести отчетливую границу между *химическими* силами и *молекулярными*. Основным признаком химических сил — их способность к насыщению — далеко не всегда резко выражен. Понятие валентности (например, при анализе таких явлений, как комплексообразование, абсорбционные реакции) приобретает все большую и большую условность. Имеется множество фактов, где проявления химических и молекуляр-

ных сил не отличимы друг от друга. Примером может служить процесс кристаллизации. Несомненно, что упорядоченное расположение атомов в кристалле обусловлено совокупным действием химических и молекулярных сил. Другим не менее показательным примером может служить ассоциация молекул в жидкостях. При химическом взаимодействии атомы испытывают более или менее глубокую деформацию: утрачивают или приобретают один или несколько электронов (*ионизация*), подвергаются переустройству в отношении среднего по времени распределения электронов вокруг ядра (*поляризация*), испытывают «возбуждение» электронной оболочки. Изменение *внутриатомной энергии*, связанное с ионизацией и поляризацией, входит в понятие *химической энергии*. Поскольку внутриатомная энергия обусловлена возбуждением электронной оболочки атомов, ее можно рассматривать как энергию оптических уровней атома.

В подавляющем большинстве тех процессов, изучение которых в данное время составляет традиционное содержание термодинамики, *внутриядерная энергия* атомов не изменяется, и поэтому обычно ее можно не учитывать. Но в термодинамике и в технике недалекого будущего внутриядерной энергии наверно суждено играть первенствующую роль¹. Запасы внутриядерной энергии огромны. Мировые запасы всех видов энергии, вместе взятые, — ничто в сравнении с запасом внутриядерной энергии.

Итак, мы видим, что внутренняя энергия складывается из различных видов. В ее состав входят: 1) энергия поступательного и вращательного движения молекул и колебательного движения атомов; 2) энергия молекулярного притяжения и отталкивания; 3) внутримолекулярная химическая энергия; 4) внутриатомная энергия оптических уровней; 5) внутриядерная — радиоактивная энергия.

Приведенный перечень не полон. В состав внутренней энергии входит еще *гравитационная энергия*. Мы подразумеваем, конечно, не всю гравитационную энергию, присущую телу, а только ту ее часть, которая обусловлена внутренними силами — тяготением молекул тела друг к другу. Вес — это внешняя сила; потенциальная энергия веса связана с перемещением центра тяжести и подлежит учету при вычислении полной, а не внутренней энергии тела. При малом расстоянии между молекулами тела гравитационные силы ничтожно малы в сравнении с молекулярными силами электрического происхождения. Но при увеличении расстояния гравитационные силы убывают медленнее, чем молекулярные силы. Поэтому количественный учет внутренней гравитационной энергии может оказаться важным для целей термодинамики только в единственном случае, а именно в случае крайне разреженного и при этом крайне охлажденного газа (астрофизика может указать примеры такого состояния газа).

Наконец, принципиально чрезвычайно важной (но в количественном отношении тоже весьма малой) частью внутренней энергии является *лучистая энергия*, заполняющая с некоторой плотностью пространство, занятое телом. Лучистая энергия обеспечивает внутри тела тепловое равновесие между отдельными участками тела.

¹ Это соображение относится к моменту публикации «Лекций по термодинамике». (Прим. ред.)