

электрона  $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$  Кл, то  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ . Используя значение постоянной Больцмана, отсюда получаем

$$1 \text{ эВ} = \frac{1,6 \cdot 10^{-12}}{1,38 \cdot 10^{-16}} = 1,16 \cdot 10^4 \text{ К.}$$

Тысяча электронвольт называется *килоэлектронвольт*. Температуры, развивающиеся в момент взрыва атомных и водородных бомб, порядка  $10 \text{ кэВ} \approx 10^8$  градусов. Примерно до таких же температур надо нагреть плазму, т. е. проводящий ионизованный газ, чтобы в ней начались *термоядерные реакции*. Так называются процессы слияния или распада атомных ядер, обусловленные их взаимными столкновениями при сверхвысоких температурах.

### ЗАДАЧИ

1. Сколько молекул находится в одном грамме воды?

Ответ.  $3,34 \cdot 10^{22}$ .

2. Сколько молекул находится в одном кубическом сантиметре воздуха при нормальном давлении и температуре  $0^\circ \text{C}$ ?

Ответ.  $2,7 \cdot 10^{19}$ .

3. Допустим, что все молекулы воды в стакане как-то отмечены. После этого вода была вылита в водопроводный сток. По прошествии длительного времени вылитая вода равномерно перемешалась со всей водой, имеющейся на Земле. Какое количество отмеченных молекул окажется в стакане, если его вновь наполнить водопроводной водой?

Ответ.  $\sim 10^4$ .

### § 63. Равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы

1. Формулы (62.1), (62.2) и (62.3) показывают, что в состоянии теплового равновесия средняя кинетическая энергия движения поршня вдоль оси цилиндра равна средней кинетической энергии движения молекулы газа в том же направлении. Поршень, если отвлечься от его молекулярного строения, является механической системой с одной степенью свободы — его положение определяется одной координатой  $x$ . Молекула, если также отвлечься от ее внутреннего строения, имеет *три поступательных степени свободы* — ее положение в пространстве можно задать тремя координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Ввиду хаотичности теплового движения все направления скорости молекулы равновероятны. Кинетические энергии движения молекулы вдоль координатных осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  в среднем одинаковы. Таким образом, в состоянии теплового равновесия на каждую поступательную степень свободы молекулы и поршня приходится одна и та же средняя кинетическая энергия. Ее легко найти, заметив, что полная кинетическая энергия молекулы, согласно формуле (62.5), есть  $\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{3}{2}\Theta = \frac{3}{2}kT$ . Эта энергия равномерно распределяется по трем степеням свободы молекулы. Поэтому

на одну поступательную степень свободы молекулы в среднем приходится кинетическая энергия  $\bar{\epsilon}_{\text{кин}} = 1/2\Theta = 1/2kT$ .

2. При выводе предполагалось, что поршень может двигаться вдоль оси цилиндра совершенно свободно. Однако для окончательного результата это несущественно. Можно представить себе, например, что поршень удерживается в положении равновесия пружиной. В состоянии теплового равновесия средняя кинетическая энергия поршня по-прежнему будет равна  $1/2kT$ . Действительно, собственный период колебаний поршня на пружине очень велик по сравнению с длительностью столкновения молекулы с поршнем. Поэтому наличие пружины никак не влияет на акт столкновения молекулы с поршнем — последний ведет себя так, как если бы он был свободным. Однако при наличии пружины поршень будет обладать также *потенциальной энергией*, испытывающей быстрые и нерегулярные изменения под действием ударов окружающих молекул. Предположим, что сила — квазиупругая, т. е. пропорциональна смещению поршня из положения равновесия. Найдем для этого случая среднее значение потенциальной энергии поршня при тепловом равновесии. Пусть  $\alpha$  — коэффициент упругости пружины. Свободные колебания поршня будут гармоническими:  $x = a \cos(\omega t + \delta)$  с круговой частотой  $\omega = \sqrt{\alpha/M}$ . Потенциальная энергия поршня

$$\epsilon_{\text{пот}} = 1/2\alpha x^2 = 1/2\alpha a^2 \cos^2(\omega t + \delta),$$

кинетическая

$$\epsilon_{\text{кин}} = 1/2M\dot{x}^2 = 1/2Ma^2\omega^2 \sin^2(\omega t + \delta) = 1/2\alpha a^2 \sin^2(\omega t + \delta).$$

Запишем эти выражения в виде

$$\epsilon_{\text{пот}} = 1/4\alpha a^2 [1 + \cos 2(\omega t + \delta)],$$

$$\epsilon_{\text{кин}} = 1/4\alpha a^2 [1 - \cos 2(\omega t + \delta)].$$

Косинус с равной вероятностью принимает как положительные, так и отрицательные значения и при усреднении обращается в нуль. Поэтому

$$\bar{\epsilon}_{\text{пот}} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} = 1/4\alpha a^2. \tag{63.1}$$

Отсюда  $\langle \epsilon_{\text{пот}} \rangle = 1/2kT$ . Таким образом, *средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы*. Если сила, удерживающая поршень, не квазиупругая, то этот результат, вообще говоря, неверен.

3. Наличие поршня не может сказаться на окончательном распределении энергии между газами, находящимися по разные стороны от него. Если убрать поршень, то обмен энергиями между ними будет осуществляться путем непосредственных столкновений молекул газа 1 с молекулами газа 2. Явление осложняется перемешиванием (диффузией) газов. Но средние кинетические энергии

поступательного движения молекул обоих газов в состоянии теплового равновесия останутся одинаковыми. То же справедливо и для смеси произвольного числа различных газов.

4. Учтем, наконец, молекулярную структуру поршня и определим среднюю кинетическую энергию поступательного движения его молекул. Если  $u$  — скорость центра масс поршня, то

$$u = \frac{1}{M} \sum m_i u_i,$$

где  $m_i$  — масса, а  $u_i$  — скорость молекулы поршня в направлении оси  $X$ . (Вместо  $u_i$  было бы логичнее писать  $u_{ix}$ , но мы опускаем индекс  $x$ , чтобы не загромождать формулы.) Возведя в квадрат, получим

$$\frac{1}{2} M u^2 = \frac{1}{2M} \sum m_i m_j u_i u_j.$$

Усредним это соотношение по времени. Ввиду хаотичности теплового движения молекул поршня  $\langle u_i u_j \rangle = 0$  при  $i \neq j$ . В предыдущей сумме надо учитывать только слагаемые с  $i = j$ . В результате получится

$$\frac{1}{2} M \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle. \quad (63.2)$$

По доказанному выше  $\frac{1}{2} M \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$ , следовательно,

$$\frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (63.3)$$

Допустим теперь, что все молекулы поршня, а потому и все массы  $m_i$ , одинаковы. Тогда  $\sum m_i^2 \langle u_i^2 \rangle = N m_i^2 \langle u_i^2 \rangle$ , где  $N = \frac{M}{m_i}$  — общее число молекул поршня. В результате находим

$$\frac{1}{2} m_i \langle u_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (63.4)$$

Таким образом, и для молекул поршня имеет место равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы: на каждую поступательную степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия  $\frac{1}{2} kT$ . Разумеется, это справедливо не только для энергии движения вдоль оси цилиндра, но, ввиду хаотичности теплового движения, также и для энергии движения молекулы в любом направлении. Введенное при выводе предположение об одинаковости молекул поршня не играет роли.

5. Приведенное рассуждение позволяет снять ограничение, наложенное в предыдущем параграфе на плотности газов. Действительно, возьмем в качестве поршня сколь угодно плотный газ, заключенный между двумя твердыми стенками. К молекулам газа применим результат (63.4). Это показывает, что для справедливости теоремы о равномерном распределении кинетической энергии

по степеням свободы предположение о малости плотности газов совершенно не существенно.

6. Несущественно также и то обстоятельство, что телом, к которому относилось приведенное рассуждение, является поршень. Для любого тела, если оно находится в состоянии теплового равновесия, на каждую поступательную степень свободы приходится в среднем одна и та же кинетическая энергия  $\frac{1}{2}kT$ . Используя эту теорему и проводя рассуждения, приведшие нас к формуле (63.2), в обратном порядке, можно получить новый существенный результат. Пусть произвольное макроскопическое тело находится в жидкой или газообразной среде, в которой оно может свободно двигаться в любом направлении. Можно предположить, что сила тяжести и другие силовые поля отсутствуют. Можно также предположить, что тело удерживается в положении равновесия какими-либо силами, например архимедовой подъемной силой, упругой силой пружины и т. п. Во всех этих случаях центр масс тела должен совершать беспорядочные тепловые движения, для скорости  $V$  которых можно написать

$$\frac{1}{2}M \langle V^2 \rangle = \frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle v_i^2 \rangle.$$

В приведенном ранее рассуждении считалась известной левая часть этого равенства. Теперь, наоборот, известна правая часть и нужно найти левую. Так как молекула имеет три поступательных степени свободы, то  $\frac{1}{2}m_i \langle v_i^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$ , а потому

$$\frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle v_i^2 \rangle = \frac{3}{2}kT \frac{\sum m_i}{M} = \frac{3}{2}kT.$$

Это дает

$$\frac{1}{2}M \langle V^2 \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (63.5)$$

Таким образом, на поступательное движение центра масс макроскопического тела в среднем приходится та же энергия  $\frac{3}{2}kT$ , что и на поступательное движение одной молекулы. В этом отношении всякое макроскопическое тело ведет себя как гигантская молекула.

Видно, что и на вращение тела как целого вокруг неподвижной оси при тепловом равновесии приходится в среднем кинетическая энергия  $\frac{1}{2}kT$ . Чтобы это доказать, достаточно заметить, что угловая скорость вращения тела  $\Omega$  вокруг неподвижной оси равна моменту количества движения тела, деленному на его момент инерции  $I$  относительно той же оси, т. е.

$$\Omega = \frac{\sum m_i r_i u_i}{I},$$

где  $u_i$  — составляющая скорости  $i$ -й молекулы, перпендикулярная

к оси вращения и к радиусу-вектору  $r_i$ . По аналогии с формулой (63.2) получаем

$${}^{1/2}I \langle \Omega^2 \rangle = \frac{1}{2I} \sum m_i^2 r_i^2 \langle u_i^2 \rangle,$$

откуда

$${}^{1/2}I \langle \Omega^2 \rangle = {}^{1/2}kT \frac{\sum m_i r_i^2}{I} = {}^{1/2}kT.$$

7. Приведенные рассуждения могут рассматриваться как убедительные аргументы, доказывающие *классическую теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы* и разъясняющие ее смысл в частных случаях. Приведем теперь без доказательства общую формулировку этой теоремы. Предварительно напомним некоторые сведения из классической механики.

В классической теории атомы рассматриваются как материальные точки, а всякое макроскопическое тело — как система материальных точек. Если число материальных точек в системе равно  $N$  и на систему не наложены никакие дополнительные связи, ограничивающие свободу ее движения, то требуется  $3N$  координат, чтобы однозначно задать положение всех точек системы. Классическая теория, однако, пользуется и такими механическими моделями, в которых на движение материальных точек наложены определенные ограничения — связи. При наличии связей число независимых координат, заданием которых однозначно определяется конфигурация, т. е. положение всех точек системы, уменьшается. В качестве таких независимых координат можно взять те прямоугольные координаты материальных точек, через которые выражаются все остальные координаты. Число этих независимых координат  $f$  называется *числом степеней свободы системы*. Не обязательно пользоваться прямоугольными координатами. Можно взять  $f$  любых других величин  $q_1, q_2, \dots, q_f$ , однозначно определяющих конфигурацию системы. Они называются *обобщенными координатами*, а их производные по времени  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$  — *обобщенными скоростями*.

Радиусы-векторы  $r_i$  материальных точек системы являются функциями обобщенных координат:

$$r_i = r_i(q_1, q_2, \dots, q_f).$$

Следовательно,

$$v_i = \dot{r}_i = \frac{\partial r_i}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \frac{\partial r_i}{\partial q_2} \dot{q}_2 + \dots + \frac{\partial r_i}{\partial q_f} \dot{q}_f,$$

т. е. обычные скорости  $v_i$  материальных точек системы являются линейными однородными функциями обобщенных скоростей  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$ . Коэффициенты, входящие в эти функции, зависят, вообще говоря, от всех обобщенных координат механической системы.

Используя полученное выражение, для кинетической энергии системы находим

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{k=1}^f a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k. \quad (63.6)$$

Кинетическая энергия представляется квадратичной формой обобщенных скоростей  $\dot{q}_i$ . Коэффициенты этой формы  $a_{ik}$ , вообще говоря, зависят от обобщенных координат  $q_1, q_2, \dots$ .

В общем случае в сумму (63.6) входят члены с попарными произведениями различных обобщенных скоростей. По этой причине слагаемые указанной суммы, вообще говоря, не могут быть интерпретированы как кинетические энергии, приходящиеся на соответствующие степени свободы системы. Однако обобщенные координаты всегда можно выбрать так, чтобы такая интерпретация сделалась возможной. Действительно, в математике доказывается, что надлежащим выбором обобщенных координат квадратичную форму (63.6) всегда можно привести к так называемому *диагональному виду*, т. е. к такому виду, в котором она содержит только квадратичные члены и не содержит членов с попарными произведениями обобщенных скоростей. При таком выборе обобщенных координат

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f a_i \dot{q}_i^2, \quad (63.7)$$

где коэффициенты  $a_i$  являются функциями обобщенных координат. Если возбуждена только одна  $i$ -я степень свободы, то сумма (63.7) сводится к одному слагаемому  $\frac{1}{2} a_i \dot{q}_i^2$ . Это слагаемое поэтому можно интерпретировать как кинетическую энергию, приходящуюся на  $i$ -ю степень свободы. Таким образом, при указанном выборе обобщенных координат полная кинетическая энергия системы представляется в виде суммы кинетических энергий, приходящихся на отдельные степени свободы. Так, если за координатные оси выбрать главные оси вращения твердого тела, то его кинетическая энергия в любой момент времени может быть представлена в виде

$$E_{\text{кин}} = \frac{M}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} (I_x \dot{\phi}_x^2 + I_y \dot{\phi}_y^2 + I_z \dot{\phi}_z^2),$$

где  $M$  — масса тела,  $x, y, z$  — прямоугольные координаты его центра масс,  $I_x, I_y, I_z$  — моменты инерции тела относительно координатных осей,  $\dot{\phi}_x, \dot{\phi}_y, \dot{\phi}_z$  — угловые скорости вращения тела относительно тех же осей.

В дальнейшем при изложении теории теплоемкости предполагается, что обобщенные координаты выбраны так, что кинетическая энергия представляется выражением типа (63.7), т. е. в виде суммы квадратичных членов.

8. Так как между частицами системы есть силовое взаимодействие, то при тепловом движении энергия каждой частицы быстро и беспорядочно меняется во времени. Беспорядочно меняются во времени и слагаемые суммы (63.7). В молекулярно-кинетической теории представляет большой интерес знание средних значений таких слагаемых. Основная теорема, применимая к классическим системам, состоит в том, что *в состоянии теплового равновесия на каждую степень свободы приходится в среднем одна и та же кинетическая энергия*. Это положение называется *теоремой о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы*. Его первоначальные доказательства для частных случаев были даны Максвеллом и Больцманом. Общее доказательство дается в статистической механике, однако оно выходит за рамки нашего курса, и мы ограничимся лишь замечанием, что *в основе доказательства лежит предположение о применимости законов классической механики к атомно-молекулярным системам*, а также одно общее предположение вероятностного характера (так называемая *эргодическая гипотеза*), принять которое необходимо для согласования статистической физики с аксиоматической термодинамикой.

*Средняя кинетическая энергия, приходящаяся при тепловом равновесии на одну степень свободы любой атомно-молекулярной системы, равна  $1/2 kT$* . В этом легко убедиться, если представить, что рассматриваемая система находится в тепловом контакте с одноатомным газом той же температуры. Так как для газа эта энергия равна  $1/2 kT$ , то по теореме о равномерном распределении то же будет и для любой степени свободы рассматриваемой системы.

Когда обобщенные координаты выбраны так, что в выражение (63.6) входят также попарные произведения обобщенных скоростей, то говорить о распределении кинетической энергии по степеням свободы не имеет смысла. В этом случае теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы обобщается. Так как  $E_{\text{кин}}$  является однородной функцией обобщенных скоростей второй степени, то по теореме Эйлера

$$\sum_i \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = 2E_{\text{кин}}. \quad (63.8)$$

В статистической механике доказывается, что при термодинамическом равновесии средние значения всех слагаемых в левой части одинаковы. Это приводит к результату

$$1/2 \left\langle \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right\rangle = 1/2 kT, \quad (63.9)$$

являющемуся обобщением теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

9. Если смешать два химически не реагирующих идеальных газа с одинаковыми температурами, то при этом средние кинети-

ческие энергии поступательного движения молекул каждого газа не изменятся. Иными словами, в результате смешения не изменятся температуры газов. Это утверждение для многоатомных газов совсем не тривиально. Оно является следствием теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Действительно, температура газа определяется средней кинетической энергией поступательного движения его молекул. Если газ — многоатомный, то внутренняя энергия вполне определенным образом распределяется между кинетической энергией поступательного движения, энергией вращения и внутреннего движения молекулы. Неизменность температуры означает, что в результате смешения такое распределение остается неизменным для каждого газа. А это непосредственно вытекает из теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Доказательство закона Дальтона для многоатомных газов также основано на той же теореме. Рассмотрим два химически не реагирующих газа. Пусть  $\bar{E}_{1\text{пост}}$  и  $\bar{E}_{2\text{пост}}$  — средние кинетические энергии поступательного движения всех молекул этих газов. Пусть до и после смешения газы занимали один и тот же объем  $V$ . Тогда до смешения  $P_1V = \frac{2}{3}\bar{E}_{1\text{пост}}$ ,  $P_2V = \frac{2}{3}\bar{E}_{2\text{пост}}$ . Если до смешения температуры газов были одинаковы, то после смешения энергии  $\bar{E}_{1\text{пост}}$  и  $\bar{E}_{2\text{пост}}$  не изменятся. Поэтому давление смеси газов  $P$  будет определяться соотношением

$$PV = \frac{2}{3}\bar{E}_{\text{пост}} = \frac{2}{3}(\bar{E}_{1\text{пост}} + \bar{E}_{2\text{пост}}) = (P_1 + P_2)V.$$

Отсюда  $P = P_1 + P_2$ , т. е. давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов.

## § 64. Броуновское движение

1. Результаты, изложенные в предыдущем параграфе, нашли блестящее экспериментальное подтверждение в явлении *броуновского движения*. Это явление было открыто в 1827 г. английским ботаником Броуном (1773—1858) во время испытания только что вошедших тогда в употребление ахроматических объективов. Оно заключается в том, что все мельчайшие частицы, взвешенные в жидкости, находятся в непрерывном дрожании. Это движение никогда не прекращается. В кювете, закрытой со всех сторон (во избежание испарения), его можно наблюдать днями, месяцами, годами. Оно обнаруживается в жидких включениях кварца, которым насчитывается тысячи лет. Движение вечно и самопроизвольно.

Броуновское движение в жидкости тем оживленнее, чем меньше вязкость жидкости. Его едва удастся подметить в глицерине, а в газах оно, напротив, чрезвычайно интенсивно. Перрену удалось наблюдать броуновское движение капелек, лежащих на «черных