§ 66. Классическая теория теплоемкости идеальных газов

1. *Классическая теория теплоемкости основана на предположении, что к атомно-молекулярным системам применимы законы классической ньютоновой механики.* В действительности применимость ньютоновой механики к атомно-молекулярным системам ограничена. По этой причине классическая теория не смогла дать полного удовлетворительного решения проблемы теплоемкости и была заменена более общей *квантовой теорией*. Однако во многих случаях классическая теория приводила к удивительно хорошему согласию с опытом. Причина этого в том, что классическая теория является приближенным предельным случаем квантовой и, следовательно, имеет определенную область применимости. В пределах этой области выводы классической теории практически не отличаются от выводов квантовой. Мы начинаем изложение с классической теории. Она проще квантовой. При таком порядке изложения отчетливее выявятся принципиальные затруднения классической физики, преодоление которых привело к замене классических представлений квантовыми.

Для классических систем справедлива теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. На основе этой теоремы можно построить классическую теорию теплоемкостей газов и твердых тел. Начнем с теплоемкости газов. В § 24 было показано, что для идеальных газов

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_P = \gamma \frac{R}{\gamma - 1}. \tag{66.1}$$

Отсюда видно, что адиабатическая постоянная γ однозначно определяет обе теплоемкости C_P и C_V идеального газа. Поэтому для сопоставления теории с опытом достаточно сравнивать между собой опытные и теоретические значения только адиабатической постоянной γ.

Внутренняя энергия газа состоит из кинетической энергии поступательного, вращательного и внутреннего движения молекул и атомов, а также из потенциальной энергии их взаимодействия. Для идеальных газов, когда молекулярные силы пренебрежимо малы, потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь.

2. Теплоемкость одноатомных газов. Будем рассматривать молекулы одноатомного газа как материальные точки. Они могут совершать только поступательные движения. Вся внутренняя энергия газа сводится к кинетической энергии поступательного движения атомов. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один атом, равна ${}^3/_2\Theta = {}^3/_2 kT$. Для внутренней

энергии одного моля газа получаем

$$U = N \cdot {}^3/_2 kT = {}^3/_2 RT, \tag{66.2}$$

где N — число Авогадро. Отсюда находим молярную теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = dU/dT = {}^3/_2 R \approx 12{,}5 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \approx 3 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)} \tag{66.3}$$

и при постоянном давлении:

$$C_P = C_V + R = {}^5/_2 R \approx 20{,}8 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \approx 5 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)}. \tag{66.4}$$

Показатель адиабаты

$$\gamma = C_P/C_V = {}^5/_3 = 1{,}67. \tag{66.5}$$

Для одноатомных газов экспериментальные значения γ приведены в табл. 3. Согласие с экспериментом очень хорошее.

Таблица 3

Газ	T, К	γ
Hg	527	1,666
He	290 93	1,660 1,673
Ne	292	1,64
Ar	288 98	1,65 1,69

3. Теплоемкость двухатомных газов. В качестве модели молекулы двухатомного газа принимают две материальные точки *1* и *2*, жестко связанные друг с другом (рис. 47). Такая модель напоминает гантель. Для определения ее положения в пространстве достаточно задать пять независимых координат. Действительно, положение первой материальной точки можно задать ее прямоугольными координатами x_1, y_1, z_1; положение второй — прямоугольными координатами x_2, y_2, z_2. Эти шесть величин, однако, не независимы, а связаны соотношением

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l_{12}^2 = \text{const},$$

которое означает, что расстояние l_{12} между точками *1* и *2* остается неизменным. Получается, таким образом, пять независимых координат. Значит, наша модель двухатомной молекулы имеет пять степеней свободы.

В классической теории нет необходимости конкретизировать координаты, определяющие конфигурацию молекулы. Надо знать только среднюю кинетическую энергию всей молекулы. А для ее вычисления можно воспользоваться общими формулами (63.8) и (63.9). Они показывают, что средняя кинетическая энергия молекулы равна $^1/_2 fkT$, где f — число степеней свободы молекулы (для двухатомной молекулы $f=5$). Для целей квантовой теории теплоемкостей необходимо, однако, распределить полную кинетическую энергию молекулы по вполне определенным степеням свободы. Удобно в качестве обобщенных координат взять три прямоугольные координаты центра масс двухатомной молекулы и два угла, определяющие направление оси *12*. Кинетическая энергия молекулы слагается из кинетической энергии поступательного движения ее центра масс и кинетической энергии вращения вокруг него:

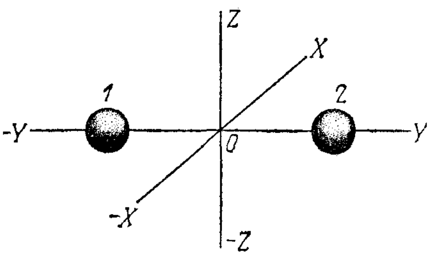

Рис. 47.

$$E_{\text{кин}} = {}^1/_2 mv^2 + {}^1/_2 I\omega^2.$$

Здесь I — момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через 0 перпендикулярно к прямой *12*. Разлагая $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{\omega}$ на их компоненты, представим $E_{\text{кин}}$ в виде суммы пяти членов:

$$E_{\text{кин}} = {}^1/_2 mv_x^2 + {}^1/_2 mv_y^2 + {}^1/_2 mv_z^2 + {}^1/_2 I_x\omega_x^2 + {}^1/_2 I_z\omega_z^2.$$

Эта формула дает разложение величины $E_{\text{кин}}$ на кинетические энергии, соответствующие трем поступательным и двум вращательным степеням свободы. На каждую из этих степеней свободы приходится в среднем кинетическая энергия $^1/_2 kT$, и мы приходим к прежнему результату $\bar{E}_{\text{кин}} = {}^5/_2 kT$. Внутренняя энергия моля двухатомного газа по классической теории определяется выражением

$$U = N \cdot {}^5/_2 kT = {}^5/_2 RT. \tag{66.6}$$

Отсюда находим

$$C_V = dU/dT = {}^5/_2 R \approx 20{,}8 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)} \approx 5 \text{ кал/(К}\cdot\text{моль)}, \tag{66.7}$$

$$C_P = C_V + R = {}^7/_2 R \approx 29{,}1 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)} \approx 7 \text{ кал/(К}\cdot\text{моль)}, \tag{66.8}$$

$$\gamma = C_P/C_V = {}^7/_5 = 1{,}4. \tag{66.9}$$

В табл. 4 приведены экспериментальные значения γ для некоторых двухатомных газов.

4. Теплоемкость многоатомных газов. Если молекулу рассматривать как твердое тело, то такая модель будет обладать шестью степенями свободы: тремя поступательными и

тремя вращательными. Ее средняя кинетическая энергия равна $6 \cdot {}^1/_2 kT = 3kT$. Поэтому для многоатомных газов $U = N \cdot 3kT = 3RT$,

$$\begin{aligned} C_V &= 3R \approx 24{,}9 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \approx 6 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)}, \\ C_P &= 4R \approx 33{,}3 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \approx 8 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)}, \\ \gamma &= C_P/C_V = {}^4/_3 = 1{,}33. \end{aligned} \tag{66.10}$$

Опыт дает при температуре 292 К для CH_4 $\gamma = 1{,}320$, для SO_2 $\gamma = 1{,}260$.

Таблица 4

Газ	T, К	γ
H_2	280	1,407
N_2	293	1,398
	92	1,419
O_2	293	1,398
	197	1,411
	92	1,404

Допустим теперь, что молекула имеет f степеней свободы и вся энергия ее — кинетическая. Тогда

$$\begin{aligned} U &= \frac{f}{2} kTN = \frac{f}{2} RT, \\ C_V &= \frac{f}{2} R, \quad C_P = \frac{f+2}{2} R, \\ \gamma &= \frac{f+2}{f}. \end{aligned} \tag{66.11}$$

Кинетическая энергия поступательного движения всех молекул

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = N \cdot {}^3/_2 kT = \frac{3}{f} U.$$

Поэтому

$$PV = {}^2/_3 \langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{2}{f} U = RT. \tag{66.12}$$

ЗАДАЧА

Вычислить по классической теории удельные теплоемкости c_v и c_P смеси идеальных газов, состоящей из ν_1 молей одноатомного, ν_2 молей двухатомного и ν_3 молей многоатомного газов. Молекулярные веса газов равны соответственно M_1, M_2, M_3.

Ответ.

$$c_v = \frac{3\nu_1 + 5\nu_2 + 6\nu_3}{2(\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3)} R, \quad c_P = \frac{5\nu_1 + 7\nu_2 + 8\nu_3}{2(\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3)} R.$$