

Таким образом, искомая величина равна

$$\frac{\Delta A}{\Delta T} = \frac{p \Delta V}{\Delta T} = R. \quad (32.11)$$

Соотношение (32.11) дает простую интерпретацию физического смысла универсальной газовой постоянной R :

Универсальная газовая постоянная R численно равна работе расширения киломоля идеального газа при нагревании его на один градус при постоянном давлении.

Подставляя (32.11) в (32.6), получаем:

$$C_p = C_v + R \quad (32.12)$$

или

$$C_p - C_v = R. \quad (32.13)$$

Для идеального газа молярная теплоемкость при постоянном давлении превышает молярную теплоемкость при постоянном объеме на величину R , т. е. на $8,31$ кДж/(кмоль · К). Это соотношение носит название **формулы Майера**. Зная разность теплоемкостей воздуха при постоянном давлении и постоянном объеме, выраженную в тепловых единицах, а также работу расширения при нагревании воздуха при постоянном давлении, выраженную в механических единицах, Р. Майер в 1842 г. впервые оценил величину **механического эквивалента тепла**.

§ 33. Теплоемкости одноатомных и многоатомных газов

Согласно (32.4) теплоемкость идеального газа при постоянном объеме равна приращению его внутренней энергии при нагревании на один градус. Заменяя конечные приращения бесконечно малыми, т. е. дифференциалами, мы перейдем от средней теплоемкости в некотором интервале температур к истинной, соответствующей данной температуре:

$$C_v = \frac{dU}{dT}. \quad (33.1)$$

В одном киломоле газа содержится N_0 молекул (где N_0 — число Авогадро). Согласно (18.17) внутренняя энергия киломоля одноатомного газа при температуре T равна

$$U = N_0 \varepsilon_{\text{пост}} = N_0 \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT. \quad (33.2)$$

Следовательно, молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R = \text{const} \quad (33.3)$$

должна быть одинаковой для всех достаточно разреженных одноатомных газов; она не зависит от температуры и численно равна приблизительно 12,5 кДж/(кмоль·К). Этот вывод кинетической теории газов очень хорошо оправдывается на опыте для инертных («благородных») газов He, Ne, Ar, Kr и др., а также паров ряда металлов, например Ag.

Однако измерения теплоемкостей основных газов, входящих в состав воздуха N₂, O₂, и ряда других двухатомных газов при комнатных температурах дают большее значение: $C_V \approx 20,8$ кДж/(кмоль·К). Еще большее значение $C_V \approx 25,0$ кДж/(кмоль·К) наблюдается при комнатной температуре для водяного пара H₂O и других многоатомных газов (NH₃, CH₄ и т. д.).

Эти факты указывают на то, что предположение о возможности рассматривать движущиеся молекулы идеального газа как материальные точки и пренебрегать их протяженностью оказывается с достаточной степенью точности справедливым лишь для одноатомных молекул.

В разделе механики мы ввели понятие о числе степеней свободы материальных тел. Числом степеней свободы тела называется число независимых переменных, определяющих состояние тела. Например, материальная точка в пространстве обладает тремя степенями свободы, так как ее положение задается тремя независимыми координатами x , y , z . В соответствии с этим и средняя кинетическая энергия поступательного движения одноатомного газа может быть разделена на три части

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{3}{2} kT = \frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{m\bar{u}^2}{2} + \frac{m\bar{v}^2}{2} + \frac{m\bar{w}^2}{2}, \quad (33.4)$$

соответствующие кинетической энергии трех поступательных степеней свободы этих атомов. Согласно выводам § 17

$$\frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{m\bar{w}^2}{2} = \frac{1}{3} \frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{1}{2} kT, \quad (33.5)$$

т. е. средняя энергия теплового движения одноатомных молекул равномерно распределяется между тремя степенями свободы их поступательного движения, и на каждую степень свободы в среднем приходится энергия, равная $\frac{1}{2} kT$.

В случае двухатомной молекулы оба составляющих ее атома благодаря имеющимся между ними химическим связям движутся совместно, сохраняя фиксированное расстояние между их центрами r_0 . При этом наряду с тремя поступательными степенями свободы движения молекулы как целого возможны еще, при неизменном r_0 , вращательные движения молекулы вокруг осей, проходящих через ее центр тяжести, как это схематически изображено на рис. 2.44.

Кинетическая энергия вращения молекулы вокруг одной из осей равна

$$\epsilon_{\text{вращ}} = \frac{I\omega^2}{2}, \quad (33.6)$$

где I — момент инерции молекулы относительно оси вращения, а ω — угловая скорость этого вращения. Благодаря трехмерности пространства любое вращение может быть разложено на три независимых вращения вокруг трех взаимно-перпендикулярных осей, изображенных на рис. 2.44. Однако в случае двухатомной молекулы из этих трех степеней свободы вращательного движения осуществляются лишь две, соответствующие вращению вокруг двух осей, перпендикулярных к оси самой молекулы. Дело в том, что

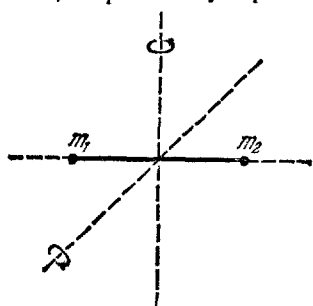


Рис. 2.44.

эта ось проходит через оба атома так, что их расстояния до оси r_i равны нулю, и момент инерции молекулы относительно этой оси $I_{\text{ось}} = \sum m_i r_i^2$ также обращается в нуль. Поэтому вращение молекулы относительно ее собственной оси не изменяет ее положения в пространстве, а согласно (33.6) кинетическая энергия такого вращения равна нулю.

При взаимных столкновениях молекул возможен обмен их энергиями и превращение энергии вращательного движения одной из них в энергию поступательного движения другой молекулы и обратно. Таким путем *устанавливается равновесие между значениями средних энергий поступательных и вращательных движений молекул*. В каком отношении друг к другу должны находиться средние энергии поступательного и вращательного движения?

В случае не слишком низких температур опыт подтверждает правильность указанного уже положения, известного под названием теоремы Больцмана: *средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы системы, равна $\frac{1}{2} kT$* .

Распространяя на вращательное движение теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы (33.5), мы должны считать, что

$$\frac{I\bar{\omega}^2}{2} = \frac{1}{2} kT. \quad (33.7)$$

Таким образом, средняя энергия хаотического теплового движения двухатомной молекулы складывается из энергии движений, соответствующих трем поступательным и двум вращательным степеням свободы, и равна

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{пост}} + \bar{\epsilon}_{\text{вращ}} = 3 \cdot \frac{1}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{5}{2} kT. \quad (33.8)$$

Отсюда внутренняя энергия киломоля двухатомного газа равна

$$U = N_0 \cdot \frac{5}{2} kT = \frac{5}{2} RT,$$

и его теплоемкость при постоянном объеме составляет

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} R \approx 20,8 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)} \quad (33.9)$$

В полном соответствии с экспериментальными данными, полученными при комнатной температуре.

Для трехатомной молекулы водяного пара, схематически изображенной на рис. 2.45, все три момента инерции отличны от нуля. Следовательно, такая молекула обладает шестью степенями свободы — тремя поступательными и тремя вращательными, и ее средняя энергия равна

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \bar{\epsilon}_{\text{пост}} + \bar{\epsilon}_{\text{вращ}} = \\ &= 3 \cdot \frac{1}{2} kT + 3 \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{6}{2} kT. \end{aligned} \quad (33.10)$$

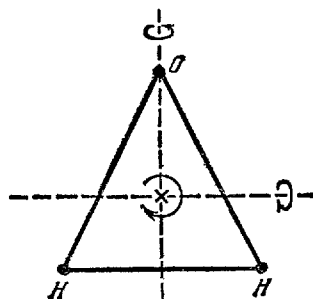


Рис. 2.45.

Та же картина будет наблюдаться и для многоатомного газа *). Поэтому внутренняя энергия одного киломоля трех- и многоатомных газов

$$U = N_0 \cdot \frac{6}{2} kT = \frac{6}{2} RT, \quad (33.11)$$

а теплоемкость

$$C_V = \frac{6}{2} R \approx 25,0 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}, \quad (33.12)$$

что также соответствует опытным данным при обычных температурах.

Учет возможности вращательных движений молекул позволил объяснить различие численных значений молярных теплоемкостей одноатомных, двухатомных и многоатомных газов. Приведенные окончательные результаты (33.3), (33.9) и (33.12) показывают, что во всех этих случаях молярные теплоемкости газов должны иметь определенные постоянные значения, не зависящие от температуры. В настоящее время мы имеем возможность как в лабораторных условиях, так и в технике изменять температуры в широких

*) В некоторых многоатомных молекулах (например, CO_2) атомы расположены линейно, поэтому такие молекулы, как и двухатомные, имеют только две степени свободы вращательного движения, и их теплоемкость определяется по формуле (33.9).

пределах, от очень низких, близких к абсолютному нулю, до очень высоких, измеряющихся тысячами градусов. Результаты измерений для одно- и двухатомных газов, произведенных в столь широком интервале температур, приведены на рис. 2.46.

Из этого графика видно, что в случае одноатомных газов предсказываемая кинетической теорией формула (33.3) хорошо оправдывается от нескольких градусов абсолютной шкалы до тысяч градусов. Для двухатомных же газов величина C_V непрерывно изменяется с температурой, большей частью медленно и плавно, а в некоторых интервалах очень круто и на большую величину.

При комнатной температуре двухатомный газ обладает пятью степенями свободы и его теплоемкость $C_V = 20,8$ кДж/(кмоль·К).

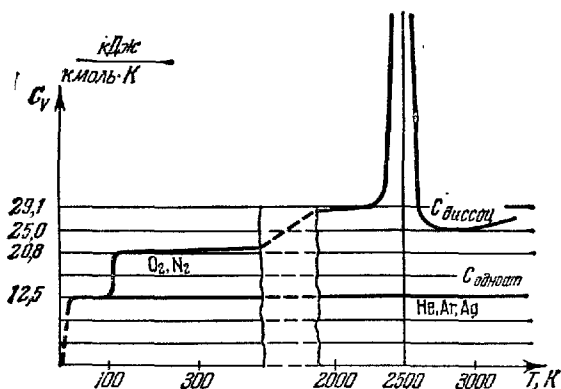


Рис. 2.46.

При температурах жидкого воздуха (около -200 °С, т. е. около 100 К) теплоемкость газа резко падает и при еще более низких температурах остается постоянной и равной $C_V = 12,5$ кДж/(кмоль·К), как для одноатомных газов.

Этот факт показывает, что при температурах порядка 100 К (а для водорода при несколько более высокой температуре) по каким-то причинам вращательные степени свободы как бы «вымораживаются» и молекулы двухатомного газа движутся только поступательно. При этих температурах, даже при косом ударе, схематически изображенном на рис. 2.47, молекулы лишь обмениваются энергией своих поступательных движений и не начинают вращаться, что противоречит законам классической динамики.

В части I (§ 9 гл. II) мы уже указывали, что законы классической механики установлены на опыте для движений больших тел при скоростях, много меньших скорости света; применение этих законов к движениям микроскопических частиц имеет также свои границы. В томе III, при изучении строения атома, будут вкратце

изложены установленные в XX веке основные законы движения микроскопических частиц — законы к в а н т о в о й м е х а н и к и. Эти более точные законы объясняют наблюдаемые на опыте явления «вымерзания» или обратного ему «возбуждения» тех или иных степеней свободы.

Здесь мы лишь кратко остановимся на этом объяснении. Классическая физика исходит из предположения, что все физические величины — энергия (потенциальная и кинетическая), количество движения, момент количества движения и другие — способны изменяться лишь *непрерывно*. Квантовая теория показывает, что такое представление неправильно.

Целый ряд физических величин не может меняться непрерывно. Эти величины, изменяясь, принимают *прерывный*, «дискретный» ряд значений, переходя от одного значения к другому *скачком*. Здесь для нас особенно важна эта скачкообразность изменения кинетической энергии вращательного движения $I\omega^2/2$.

В частности, чтобы молекула начала вращаться, ей необходимо сообщить некоторую вполне определенную порцию энергии $\Delta\epsilon_{\text{вращ}}$. Если сообщаемая энергия меньше этой порции, то вращение молекулы возникнуть не сможет. При высоких температурах, когда средняя энергия теплового движения много больше величины $\Delta\epsilon_{\text{вращ}}$:

$$kT \gg \Delta\epsilon_{\text{вращ}}, \quad (33.13)$$

все молекулы вращаются с энергиями, близкими к kT . Происходящие при столкновениях скачкообразные изменения энергии вращательного движения отдельных молекул сравнительно невелики и могут считаться в этой области температур бесконечно малыми. Тогда изменения кинетической энергии вращательного движения можно приближенно считать непрерывными, в соответствии с классическими представлениями.

С понижением температуры скачкообразное изменение вращательной энергии становится все более заметным, и при

$$kT < \Delta\epsilon_{\text{вращ}}, \quad (33.14)$$

средняя энергия поступательного движения сталкивающихся молекул становится уже недостаточной для возбуждения вращательного движения даже с самой минимальной (из возможных) угловой скоростью. При столь низких температурах молекулы двухатомного газа практически перестают вращаться и движутся только поступательно, как одноатомный газ. Расчет показывает, что величина $\Delta\epsilon_{\text{вращ}}$ тем больше, чем меньше момент инерции молекулы. Поэтому

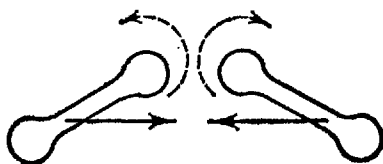


Рис. 2.47.

у легкого водорода «вымерзание» вращательных степеней свободы наступает раньше, т. е. при более высоких температурах, чем у других двухатомных газов.

При достаточно низких температурах газы конденсируются и движение их молекул оказывается не поступательным, а колебательным. На характере этого (также квантового) движения мы здесь не останавливаемся, так как речь о нем будет идти в следующих главах (см. ч. III, гл. XII, § 49).

Отметим лишь, что все сказанное относится к атомам и молекулам, но не к электронам, которые движутся в металлах поступательно, сохраняя очень большую энергию поступательного движения даже при абсолютном нуле температуры (эта энергия, как мы покажем позже, имеет нетепловую природу). О свойствах свободно движущихся электронов в металлах будет рассказано в томе II курса.

Мы выяснили, таким образом, качественно причину уменьшения теплоемкости газов с уменьшением температуры. Она состоит, коротко говоря, в том, что *принцип Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы не является универсальным*. Он правилен лишь в тех случаях, когда порция энергии $\Delta\epsilon$, которая может быть передана соответствующей степени свободы, много меньше $\frac{1}{2} kT$. Если же T невелико, то степени свободы начинают «вымерзать». Они уже не могут принимать слишком малые для них порции энергии и тогда не принимают участия в распределении полной энергии системы. *Соответственно уменьшению участвующих в приеме энергии степеней свободы уменьшается и теплоемкость*.

Рассмотрим теперь причины изменения теплоемкости при высоких температурах. Каждый атом обладает тремя степенями свободы. Но молекула, состоящая из двух атомов, обладает не шестью, а лишь пятью степенями свободы (три поступательные и две вращательные). Уменьшение числа возможных степеней свободы на единицу обязано предположению, что оба атома в молекуле связаны жестко, находясь на неизменном расстоянии r_0 друг от друга. Фактически, однако, никакой жесткой связи между атомами нет. Силы взаимодействия, связывающие атомы в молекулу, определяют лишь равновесное значение расстояния между ними, изменению которого как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения атомы оказывают противодействие. Эта связь, следовательно, скорее напоминает упругую пружину, и при сообщении молекуле энергии атомы могут начать колебаться вдоль линии связи.

Таким образом, двухатомная молекула имеет шестую степень свободы — внутреннее колебательное движение. Эта степень свободы обладает очень большой энергией возбуждения $\Delta\epsilon_{\text{колеб}}$ и поэтому при обычных температурах не проявляется. С повышением температуры, при столкновениях отдельных, случайно более богатых энергией молекул некоторые из них будут приходить в колебательное движение в тем большем числе, чем выше температура.

За счет такого постепенного возбуждения колебательной степени свободы теплоемкость двухатомных газов будет увеличиваться с повышением температуры, достигая некоторого предельного значения при $\sim 2000^\circ\text{C}$.

В отличие от поступательного и вращательного движений, при которых молекулы обладают только кинетической энергией, при колебательном движении молекул происходит непрерывное превращение кинетической энергии в потенциальную и обратно. Поэтому при возбуждении колебательная степень свободы обладает вдвое большей средней энергией, чем каждая из поступательных и вращательных степеней свободы, т. е.

$$\bar{\epsilon}_{\text{колеб}} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} + \bar{\epsilon}_{\text{пот}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT. \quad (33.15)$$

Следовательно, при высоких температурах средняя энергия одной двухатомной молекулы станет равна

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{пост}} + \bar{\epsilon}_{\text{вращ}} + \bar{\epsilon}_{\text{колеб}} = 3 \cdot \frac{1}{2}kT + 2 \cdot \frac{1}{2}kT + kT = \frac{7}{2}kT, \quad (33.16)$$

и теплоемкость двухатомного газа должна быть

$$C_V = \frac{7}{2}R \approx 29,1 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

— в полном соответствии с опытом (рис. 2.46).

При дальнейшем повышении температуры, примерно до 2500 К колебания атомов в молекулах становятся настолько интенсивными, что молекулы разрываются на составляющие их атомы. На подобную диссоциацию молекул затрачивается значительная энергия, раз в 10 превышающая среднюю энергию их поступательного движения при этих температурах. Поэтому подводимое к газу тепло лишь в незначительной части будет идти на увеличение скоростей молекул и повышение температуры, а большая часть тепла будет затрачиваться на разрыв внутримолекулярной связи. На кривой зависимости теплоемкости от температуры появляется очень высокий пик, выходящий за пределы рис. 2.46. До тех пор, пока все молекулы не диссоциируют, температура газа практически не будет повышаться, несмотря на подвод тепла.

Это обстоятельство является причиной сравнительно низкой температуры пламен. При теплотах сгорания обычных топлив порядка $\Delta Q \approx 200 \div 400$ кДж/кмоль и теплоемкости продуктов сгорания, равной 25 кДж/(кмоль · К), следует ожидать, что температура пламени достигнет 10 000 К. Однако уже при 2500 К начинается столь сильная диссоциация продуктов сгорания и резкое повышение теплоемкости, что дальнейшее повышение температуры пламени становится трудно осуществимым.

Возвращаясь к графику рис. 2.46, следует указать, что после полной диссоциации в объеме вместо, например, 1 моля молеку-

лярного кислорода O_2 окажутся 2 моля атомарного кислорода O . Поскольку теплоемкость атомов составляет $12,5$ кДж/(кмоль·К), то полная теплоемкость системы в расчете на 1 моль исходного молекулярного (двухатомного) кислорода составит при температурах свыше 2500 К около $25,0$ кДж/(кмоль·К).

Поскольку сами атомы не являются в действительности материальными точками, а представляют довольно сложные системы электронов, движущихся вокруг ядер, то при дальнейшем повышении температуры электроны начнут переходить на более высокие энергетические уровни и теплоемкость вновь будет расти за счет возбуждения внутренних степеней свободы атомов. Однако, поскольку порции энергии $\Delta \epsilon_{эл}$, необходимые для перевода электронов с их нормальных траекторий в атоме на возбужденные, в десятки раз превышают значения $\Delta \epsilon_{колеб}$ внутримолекулярных колебаний, то при обычных и даже сравнительно высоких температурах (до 2000 — 3000 К) движение электронов внутри атомов останется неизменным, и эти степени свободы у подавляющего большинства атомов не будут участвовать в распределении энергии при тепловом движении.

Таким образом, атом при обычных условиях обладает только тремя степенями свободы поступательного движения не потому, что он представляется материальной точкой, а потому, что энергия движения электронов внутри атомов не меняется, пока $\Delta \epsilon_{эл} \gg kT$.

В томе III мы увидим, что именно за счет возбуждения весьма малой части атомов газа при температурах порядка 1000 К и выше происходит свечение газа. Полный распад легких атомов на составные части — ядра и свободные электроны — происходит лишь при сверхвысоких температурах порядка $10^6 \div 10^7$ К. Такой порядок имеет температура, развиваемая при взрывах атомных и водородных бомб. В этих условиях, например, молекула O_2 разрывается на 2 ядра и 16 электронов, и совокупность этих 18 частиц, движущихся раздельно, обладает $18 \cdot 3 = 54$ степенями свободы поступательного движения.

Но и этой температуры недостаточно для «расщепления» всех атомных ядер, что требует исключительно больших температур, не достигаемых даже в центральных областях звезд.

§ 34. Процессы и циклы с газами и их графическое изображение

Уравнение Менделеева — Клапейрона

$$pV = \frac{M}{\mu} RT = \nu RT \quad (34.1)$$

устанавливает связь между тремя основными параметрами p , V и T , характеризующими данную массу газа. Таким образом, из трех