

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

А. П. Ершов

18 февраля 2010 г.

Глава 2

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это – *атомная гипотеза* (можно называть ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): *все тела состоят из атомов – маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому*. В одной этой фразе, как вы убедитесь, содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения.

Р. Фейнман

Сейчас отдельные атомы и их стабильные комбинации – молекулы – можно видеть под микроскопом (хотя и не оптическим). В этой главе мы используем идею об атомно-молекулярной структуре вещества, чтобы понять свойства газов – наиболее простых, но при этом очень важных физических сред.

2.1 Уравнение состояния. Температура.

Простейшую среду – **идеальный газ** – можно для начала понимать как набор невзаимодействующих молекул. Сами молекулы, тоже для начала, будем считать материальными точками, находящимися в непрерывном движении. Это хорошо согласуется с легкой сжимаемостью газа. Попробуем установить более количественные свойства газа.

Введем плотность, или концентрацию, молекул n [1/см³], то есть число молекул в единице объема. Не надо путать с более привычной плотностью массы $\rho = mn$ [г/см³], где m – масса молекулы. Каждая молекула может иметь свою скорость \mathbf{v} . Скорости молекул направлены хаотически (случайно). Если нет направленного течения, то средняя скорость молекул в достаточно большом объеме $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$. Мы по отдельности не

чувствуем m , n , v , но можем измерить плотность массы ρ , а также давление газа P .

Ударяясь о стенки сосуда, молекулы отскакивают. Такие многочисленные удары мы и воспринимаем как давление газа на стенку. Направим ось x перпендикулярно стенке. При упругом ударе молекула, имевшая скорость v_x , передает стенке импульс $p = 2mv_x$. За время t к участку стенки площадью S подлетит $nSv_x t/2$ молекул. Это просто половина числа молекул в объеме $Sv_x t$; другая половина удаляется от стенки. Полный переданный импульс будет $2mv_x nSv_x t/2$, сила равна $mnSv_x^2$, а давление

$$P = mnv_x^2.$$

Мы пока считали v_x одинаковой для всех молекул. Это, разумеется, мало вероятно. Но при любом возможном наборе скоростей молекулы можно разбить на группы с различными v_x . Тогда давление будет зависеть от среднего значения $\langle v_x^2 \rangle$:

$$P = mn\langle v_x^2 \rangle.$$

Разумно выделить среднюю кинетическую энергию молекул газа $\varepsilon = m\langle v^2 \rangle/2$:

$$P = 2n \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n\varepsilon.$$

Здесь использовано равенство $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle/3$, означающее, что все направления равноправны и что стенка не вносит несимметрии в распределение скоростей молекул. Умножив обе части на объем V , получим

$$PV = \frac{2}{3} N\varepsilon. \quad (2.1)$$

где $N = nV$ – полное число молекул в объеме.

При контакте двух газов (скажем, через подвижный поршень) в системе выравниваются давления и, значит, произведения $n_1\varepsilon_1 = n_2\varepsilon_2$. Покажем, что в равновесии равны и по отдельности множители.

Рассмотрим газ в двух половинах сосуда, разделенных подвижным поршнем массы M (рис. 2.1). Поршень под ударами «левых» молекул может приобретать скорость и передавать энергию газу в правой половине, и наоборот. Пусть в некоторый момент скорость поршня была U , и по нему ударяет молекула со скоростью v вдоль оси x . После упругого удара, как известно из механики,

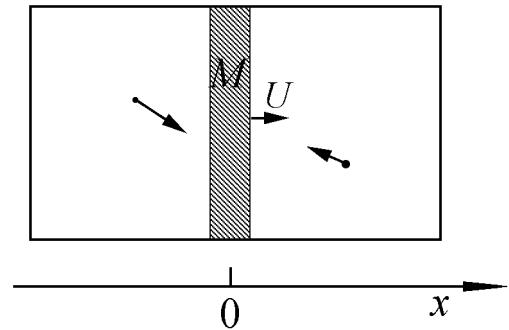


Рис. 2.1.

$$U' = \frac{2m}{M+m}(v-U) + U.$$

Возводим в квадрат:

$$\langle U'^2 \rangle = \left\langle \left(\frac{2m}{M+m} \right)^2 (v-U)^2 + \frac{4m}{M+m} (v-U)U + U^2 \right\rangle = \langle U^2 \rangle.$$

В среднем после удара квадрат скорости поршня не должен измениться (энергия его в среднем постоянна). Получаем

$$\left(\frac{2m}{M+m}\right)^2 \langle (v-U)^2 \rangle + \frac{4m}{M+m} \langle (v-U)U \rangle = 0.$$

Поскольку скорости v и U случайные, среднее произведение $\langle vU \rangle = 0$. Тогда

$$\frac{m}{M+m} \langle v^2 + U^2 \rangle = \langle U^2 \rangle \Rightarrow \langle MU^2 \rangle = \langle mv^2 \rangle.$$

Видим, что в равновесии средние кинетические энергии поршня и молекулы левого газа равны (для молекулы берется часть энергии, связанная с движением по оси x). Но можно провести те же рассуждения и для газа в правой секции. Значит, средняя кинетическая энергия молекул справа будет точно такая же. Равенство $mv_x^2/2$ влечет равенство и полных кинетических энергий $mv^2/2$, если учесть соударения молекул, приводящие к равновесию по направлениям.

Приведенное выше рассмотрение выглядит довольно искусственным. Но не обязательно связывать разные газы должен поршень. Это просто средство установления равновесия между двумя газами, которые в нашей ограниченной модели материальных точек по-другому взаимодействовать не умеют. Можно рассмотреть и прямое взаимодействие молекул при соударениях. Сейчас такие ситуации множество раз промоделированы в численных расчетах, и результаты полностью подтвердились. Средние кинетические энергии «компьютерных» газов, даже если вначале они были разными, выравниваются. Это происходит при любом виде взаимодействия молекул, причем довольно быстро (требуется несколько соударений). Можно считать выравнивание средних энергий установленным фактом, не зависящим от деталей модели.

Таким образом, у любых газов в равновесии равны средние кинетические энергии:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2.$$

Поскольку с обеих сторон поршня равны и давления, а $P \sim n\varepsilon$, то одинаковы и концентрации; массы молекул и массовые плотности при этом вполне могут отличаться.

Равенство средних энергий сильно напоминает известное равенство температур при контакте тел. Естественно связать среднюю кинетическую энергию молекул с температурой. Сопоставим уравнение (2.1) и полученное независимо как обобщение эмпирических газовых законов уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$PV = \frac{M}{\mu}RT \quad \text{или} \quad PV = \nu RT. \quad (2.2)$$

Ясно, что $N \sim \nu$. По существу, **число молей** ν – это и есть количество молекул, только выраженное в особых единицах – молях. Равенство $\nu = M/\mu$ показывает, что моль составлен из весьма большого числа молекул, такого, что их суммарная масса равна молекулярной массе вещества (например, 2 г у водорода или 32 г у кислорода). Именно, в 1 моле содержится **число Авогадро** молекул: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль, или штук на моль. Как было определено это значение, мы узнаем в конце семестра.

Уравнения (2.1) и (2.2) согласуются при выполнении равенства

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT,$$

где $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град = $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град – **постоянная Больцмана**. Это просто коэффициент перевода единиц энергии в градусы температуры. Газовая постоянная $R = N_A k = 8,3144 \cdot 10^7$ эрг/(моль град) = 8,3144 Дж/(моль град) – величина макроскопическая, ее нетрудно определить в довольно простых опытах с газами.

В физике наряду с (2.2) используются эквивалентные формы:

$$PV = NkT, \quad P = nkT, \quad (2.3)$$

также называемые **уравнением состояния** газа.

Исторически температура не сразу идентифицировалась с энергией молекул, тем более что существование последних было под вопросом. Понимая ее как «степень нагретости», что явно содержит тавтологию, тем не менее пытались эту степень измерить. Видимо, первые удачные термометры основывались на тепловом расширении жидкости (воды, ртути). Появились температурные шкалы. Бытовая шкала Цельсия определяется по точкам замерзания (0°C) и кипения воды (100°C). Довольно быстро было замечено, что 50°C по ртутной шкале не соответствуют 50°C по спиртовой. Теперь это можно объяснить как непостоянство коэффициента теплового расширения. Возник вопрос, какая шкала будет правильной?

Теория дает нам абсолютную температурную шкалу: правильная температура пропорциональна кинетической энергии молекул. Измерять эту энергию, в принципе, можно. Но уравнение состояния дает возможность построить **газовый термометр**, в простейшем варианте – постоянный объем с выходящей наружу трубкой, перекрытой легким поршнем. При постоянном давлении объем $V \sim T$, и положение поршня на линейной шкале укажет температуру (рис. 2.2, а). Или можно присоединить к трубке ртутный манометр. Разность уровней ртути в коленах даст нам превышение давления внутри колбы; если трубка очень тонкая, то с хорошей точностью температура газа в колбе пропорциональна давлению (рис. 2.2, б).

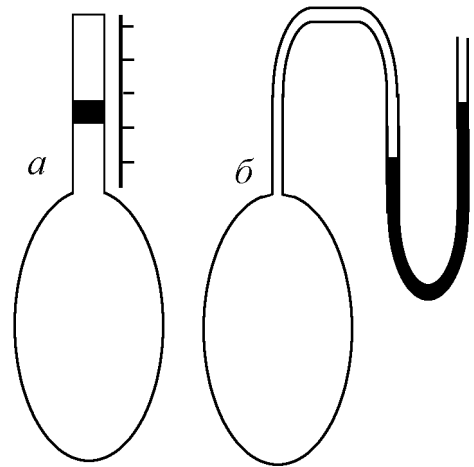


Рис. 2.2.

Строя зависимости $V(T, ^\circ\text{C})$ при разных давлениях, для разных газов (рис. 2.3), можно убедиться, что получаются прямые, с точностью до ошибок эксперимента пересекающиеся в одной точке, при $V = 0$, правда в недоступной области, где газы уже не существуют (сжижаются). Это подтверждает выводы молекулярной теории и позволяет определить **абсолютную** температурную шкалу с началом в этой самой точке. В ней

$\varepsilon = 0$, что и дает естественное начало шкалы, не связанное с конкретным веществом. По последним измерениям, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует $273,15\text{ К}$ (абсолютной шкалы Кельвина). Именно абсолютная температура и входит в уравнение состояния.

По международному соглашению 1968 г. были приняты 12 основных реперных точек, в том числе: плавления льда $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точнее, тройная точка воды $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$), кипения воды $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, кипения серы¹ $444,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, плавления серебра $960,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плавления золота $1063\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти температуры измеряются эталонными термометрами (газовыми для нижней части шкалы и пирометрами, фиксирующими тепловое излучение – для верхней) и затем применяются для градуировки промежуточных, более удобных приборов: термометров сопротивления, жидкостных, термопар и т.д.

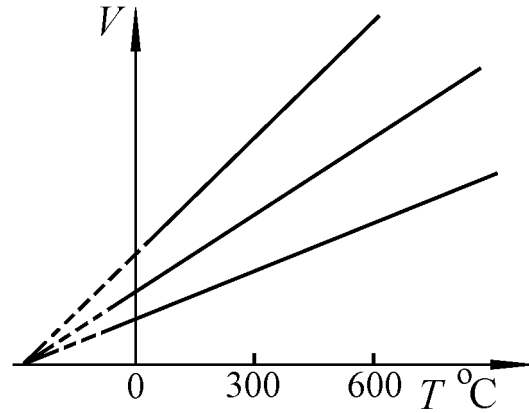


Рис. 2.3.

Сейчас действует международная шкала МТШ-90, имеющая следующие реперные точки:

Вещество	Тип точки/способ	T , К	T , $^{\circ}\text{C}$
He	$P_s(T)$	0,65 – 5	
H ₂	т.т.	13,8033	–259,3467
H ₂ , He	$P_s(T)$ или г.т.	17	–256,15
H ₂ , He	$P_s(T)$ или г.т.	20,3	–252,85
Ne	т.т.	24,5561	–248,5939
O ₂	т.т.	54,3584	–218,7916
Ar	т.т.	83,8058	–189,3442
Hg	т.т.	234,3156	–38,8344
H ₂ O	т.т.	273,16	0,01
Ga	Плавление	302,9146	29,7646
In	Затвердевание	429,7485	156,5985
Sn	Затвердевание	505,078	231,928
Zn	Затвердевание	692,677	419,527
Al	Затвердевание	933,473	660,323
Ag	Затвердевание	1234,93	961,78

Здесь $P_s(T)$ означает давление паров, т.т. – тройную точку, г.т. – газовый термометр. Как видно, со временем некоторые точки слегка смещаются (см. Ag). Ниже $0,65\text{ К}$ могут применяться приборы, основанные на магнитных свойствах веществ, а выше $1234,93\text{ К}$ хорошо работают пирометры теплового излучения.

Приведем пример затруднений, возникающих при измерениях температуры. Точка плавления алюминия – около $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. По температурной шкале 1927 г. ниже этой температуры применялся платиновый термометр сопротивления, а выше – термопара. Их показания сшивались при точке плавления сурьмы $630,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, но шкала термометра сопротивления, как более

¹В кн. автора и В.Г. Харитоновна «Физика» температура $444,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ названа точкой плавления серы. На эту ошибку указал А. Панов 21.02.2004 г.

удобного, продлялась до «алюминиевой» точки. Но когда был получен достаточно чистый алюминий, его точка плавления по термометру сопротивления оказалась несколько выше 660 °С, а по эталонной термопаре, наоборот, ниже. Поэтому более 20 лет алюминий вообще не имел определенной температуры плавления. В 1948 г. постановили, что употребление термометра сопротивления выше 630,5 °С для метрологических целей прекращается, что обеспечило однозначность шкалы.

Молекулярная теория придает температуре точный смысл, но выражает ее через плохо наблюдаемую величину. Поэтому способы измерения температуры остаются косвенными. Через некоторое время мы обсудим абсолютную термодинамическую шкалу, использующую энергетический смысл температуры.

Масса молекулы кислорода $32/N_A = 5,3 \cdot 10^{-23}$ г, или $5,3 \cdot 10^{-26}$ кг. Характерная, или тепловая, скорость молекул $v_T = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m} \approx 500$ м/с, при «комнатной» $T = 300$ К. Молекула водорода имеет скорость в 4 раза больше – 2 км/с, а микроб (или крупинка размером в 1 микрон = 10^{-4} см, с плотностью воды и массой 10^{-12} г), будет двигаться со скоростью порядка 0,3 см/с. Мы тоже подвержены тепловому движению с еще меньшими скоростями. Скорость молекулы можно также выразить как $v_T = \sqrt{3RT/\mu}$, причем молекулярную массу μ в системе СИ следует выражать в кг/моль, например, у кислорода $\mu = 0,032$. Легко запоминающиеся, обычно почти целые значения для молекулярных масс получаются при использовании граммов/моль (32 для молекулярного кислорода, 2 у водорода и пр.) Это потому, что единица вещества (моль) в свое время была выбрана такой, чтобы она составляла по возможности небольшое целое число граммов. Такой выбор впоследствии определил количество элементарных единиц в моле (т.е. число Авогадро N_A).

Оценим число ударов молекул о стенку. На 1 см² в 1 с приходится порядка $P/(2mv_T) \sim 10^6/(2 \cdot 5,3 \cdot 10^{-23} \cdot 5 \cdot 10^4) \approx 2 \cdot 10^{23}$ ударов в секунду. Плотность для воздуха $n = P/kT \sim 2,7 \cdot 10^{19}$ 1/см³ при нормальных условиях.

Мы предполагали упругое, или «зеркальное» отражение молекул от стенок. На самом деле это не так: молекула сначала обычно прилипает к стенке. Через малое для нас, но для ее масштабов долгое время она отскакивает в случайном направлении и с другой скоростью. Но это не влияет на вывод, если молекулы отскакивают так, что не нарушается равновесие. Разумеется, можно сделать такую стенку, что молекулы просто не будут отскакивать. Например, на поверхности, охлаждаемой жидким гелием, вымерзают все газы, кроме гелия. Но при равенстве температур стенки и газа случаи, когда молекула отскакивает с меньшей скоростью, чем положено, компенсируются обратными процессами. Надо помнить, что стенка тоже состоит из движущихся молекул.

Из уравнения состояния (2.3) следуют известные газовые законы: $PV = \text{const}$ при $T = \text{const}$ (Бойля–Мариотта), $P/T = \text{const}$ при $V = \text{const}$ (Шарля), $V/T = \text{const}$ при $P = \text{const}$ (Гей-Люссака). Исторически эти законы установлены раньше уравнения состояния, а последнее было из них скомбинировано.

Наконец, обсудим применимость модели идеального газа. В жидком и твердом состоянии все вещества плохо сжимаемы. Можно полагать, что молекулы при этом практически соприкасаются. В 1 см^3 жидкой воды имеется $n = 6 \cdot 10^{23}/18 = 3 \cdot 10^{22}$ молекул. Если разместить молекулы в центрах кубиков, то на каждую придется объем $1/n$, а сторона кубика будет $n^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см. Действительно, характерные размеры атомов и простых молекул порядка 10^{-8} см, или 1 \AA (ангстрем).

Воздух примерно в 10^3 раз менее плотен, чем вода ($n \approx 3 \cdot 10^{19}$) и, следовательно, расстояния между молекулами примерно в 10 раз больше их размеров. Неожиданная в этих условиях точность модели идеального газа, которая заведомо лучше 10%, связана с быстрым убыванием взаимодействия молекул при удалении. Позднее мы оценим степень неидеальности более определенно.

Наш «вывод» уравнения состояния, кроме алгебраических преобразований, содержал и более важную часть – **отнесение** микроскопических параметров к измеряемым макроскопическим. Приведенные рассуждения, конечно, еще не доказывают правильности отнесения и вообще молекулярной модели. Кто-то мог бы сказать, что сходство теоретических и эмпирических уравнений случайно, а давление газа обеспечивается совсем другими причинами. Подтвердить правильность теории может только согласие со всей практикой.

Допустим, вы изобрели газ не из малых, почти невзаимодействующих молекул, а из соприкасающихся «мягких» частиц. Давление можно связать с упругостью этих «деталей». Но тогда трудно будет объяснить, каким образом из двух литров водорода и одного литра кислорода при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и 1 атм получается два литра водяного пара при тех же условиях, а при охлаждении до комнатной температуры всего-то выходит капля воды в $1,16 \text{ см}^3$. Или кто-то додумался, что газ состоит вообще не из материальных частиц, а из более тонких сущностей вроде лучей света, вывел уравнения фотонного газа (см. ниже п. 2.4) и решил объяснить все свойства газов действием не молекул, а одних только фотонов. Очень скоро он наткнулся бы на противоречия. Уже давно надежно установлено, что молекулярная теория не только работает, но и имеет под собой реальную почву. Сейчас атомы наблюдают прямо под микроскопом.

2.2 Внутренняя энергия газа. Теплоемкость при постоянном объеме. Степени свободы

Средняя кинетическая энергия идеального газа $mv_T^2/2 = 3kT/2$ на одну молекулу. Можно ожидать, что энергия N молекул будет $3NkT/2$. Непосредственно энергия измеряется плохо, так как трудно задать нулевой уровень. Легче измерить изменения энергии, с которыми мы имеем дело на практике. **Теплоемкостью при постоянном объеме** называется отношение

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T},$$

показывающее, сколько надо добавить энергии для нагрева тела на 1 К. На первый взгляд, получается $C_V = 3Nk/2$. Размерность теплоемкости Дж/К или эрг/К. Удельной теплоемкостью c_V называется теплоемкость единицы вещества. Если взять за единицу одну молекулу, получим что-то около $c_V = 3k/2$ – это крайне малая величина. Для одного моля ($N = N_A$) получается $c_V = 3R/2$ Дж/(моль·К); для грамма $3R/2\mu$ эрг/(г·К). Характерный масштаб – теплоемкость жидкой воды, равная $4186,8$ Дж/(кг·К) = $4,1868$ Дж/(г·К) $\equiv 1$ кал/(г·К). Вода послужила эталоном не только массы (грамм), но и энергии (калория). У большинства веществ удельная теплоемкость на единицу массы меньше, чем у воды.

Не всегда было ясно, что тепло – это энергия. Сам факт и переводной коэффициент тепловой энергии – калории в механическую установлен Джоулем в опытах с переводом работы в тепло (нагрев орудия при высверливании канала ствола). Это было не так просто во времена, когда единицей энергии была (лошадиная сила \times час), причем лошадиная сила понималась еще буквально. В некоторых пределах возможен и перевод тепла в работу, подробно рассматриваемый в следующей главе.

Удобно использовать молярные теплоемкости, как величины разумного порядка и заданные для фиксированного числа молекул (все вещества будут в равных условиях). Переведем газовую постоянную в калории, $R = 8,3144$ Дж/(моль·К)/ $4,1868$ Дж/кал = $1,986$ кал/(моль·К). Это почти 2, и в таких единицах теплоемкость идеального газа должна быть около 3 – целого числа.

На практике выходит не совсем так. В таблице показаны теплоемкости c_V различных газов при разных температурах.

	Ar, He, Kr	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	SO ₂	H ₂ O
0 °C	2,98	4,87	4,97	5,02	6,62	7,32	5,99
300 °C	2,98	5,02	5,17	5,62	9,24	9,54	6,57
1000 °C	2,98	5,50	6,15	6,60	11,61	11,26	8,59

Только для одноатомных газов наши предположения хорошо согласуются с экспериментом. Действительно, теплоемкость не зависит от температуры, молекулярного веса и примерно равна 3. У двухатомных газов при нормальных условиях – ближе к 5 и притом растет в температурой и с массой молекулы. У более сложных молекул вообще какая-то дробная и большая.

Можно истолковать среднюю энергию молекулы газа $3kT/2$ как происходящую от трех независимых движений, то есть скоростей v_x, v_y, v_z . Говорят, что молекула имеет три **поступательных степени свободы**. На каждую степень свободы приходится средняя энергия $kT/2$. Вообще число механических степеней свободы – это число независимых координат, которые нужно задать для определения состояния тела. Для одного атома это три декартовых координаты. В п. 2.1 мы показали, что поступательная энергия не зависит от рода газа вообще, хоть бы даже молекулы имели вид велосипедов.

Для двухатомных и более сложных молекул имеются еще вращательные и колебательные степени свободы. Как правило, столкновения молекул нецентральные, и если молекулы вначале и не вращались, вскоре они завертятся. Точно так же от ударов возникнут и колебания атомов относительно общего центра масс. Это значит, что кроме поступательного движения, всякий не одноатомный газ имеет дополнительную энергию. Отсюда и появляется дополнительная теплоемкость у сложных молекул.

Естественно полагать, что в равновесии средние вращательные и колебательные энергии будут того же порядка, как поступательные. При сильном превышении энергии в каком-то виде движения она после пары столкновений перейдет к другим видам. Более точное утверждение, которое мы докажем позднее² – **теорема о равномерном распределении**:

В равновесии любая степень свободы молекулы в среднем дает вклад $kT/2$

в полную энергию, если

а) выполняется классическая механика

б) энергия этого вида квадратично зависит от координат либо скоростей.

Если теорема выполняется, то в таблице теплоемкостей благодаря удачным единицам мы просто должны иметь число степеней свободы.

Вначале рассмотрим двухатомную молекулу. Центр масс может двигаться в любом из трех направлений, что дает три поступательных степени свободы, энергия $3 \cdot \langle mv_i^2/2 \rangle = 3kT/2$.

Кроме того, молекула может вращаться вокруг центра масс. Вообще, тело имеет три оси вращения, что дает три степени свободы. Но для двухатомной молекулы нет смысла говорить о вращении вокруг продольной оси. Молекула имеет практически точечные ядра, в которых сосредоточена почти вся масса, а электроны, определяющие размер молекулы, имеют пренебрежимую массу. Поэтому при повороте молекулы вокруг продольной оси вроде как ничего не происходит, и такой степени свободы все равно что нет (более аккуратно мы разберем это ниже). Остаются две вращательных степени свободы вокруг двух осей, перпендикулярных продольной. Координатами будут углы поворота φ вокруг этих осей. Вращательная энергия $2 \cdot \langle I\dot{\varphi}^2/2 \rangle = 2 \cdot kT/2$.

Мы уже насчитали 5 степеней свободы. Две материальные точки – ядра атомов – имеют вместе 6 степеней свободы. Мы сейчас просто разделяем их по другому принципу. Остается, следовательно, одна колебательная степень свободы. Но при колебаниях имеется **два** вида энергии – потенциальная $kx^2/2$ и кинетическая³ $\mu\dot{x}^2/2$. Обе они квадратичные и поэтому дают одинаковые вклады, поэтому колебательная энергия будет $2 \cdot kT/2$. (Здесь иногда возникает путаница. В механическом смысле колебательная сте-

²С той степенью определенности, с которой вообще можно говорить о доказательствах в физике.

³ μ – приведенная масса молекулы, x – колебательная координата (изменение расстояния между атомами).

пень одна, но в термодинамике говорят о двух колебательных степенях свободы, подразумевая два вида энергии, или учитывают колебательную степень дважды, чтобы на каждую степень приходилось ровно $kT/2$).

Следовательно, в рамках применимости нашей теоремы энергия двухатомного газа должна быть $7NkT/2$, а теплоемкость $c_V = c_{\text{пост}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} = R(3/2 + 2/2 + 2/2)$, или 7 кал/(моль·К) – единиц таблицы. Опять получается несогласие, хотя и не такое резкое; на этот раз теплоемкость преувеличена. Значит, не совсем можно полагаться на теорему о равномерном распределении.

2.3 Вымораживание степеней свободы

Нарушаться теорема может при невыполнении условий а) или б). Условие б) может нарушаться, если колебания молекулы не гармонические. Если потенциальная яма не параболическая, а прямоугольная, то средняя потенциальная энергия просто равна нулю, и вклад $kT/2$ просто выпадет. Но эксперимент не согласуется с таким предположением, да и трудно представить себе молекулу с такими свойствами. При малых смещениях, каковые нас интересуют, сила пропорциональна смещению. С повышением температуры и амплитуды колебаний ангармоничность должна влиять сильнее, мы же видим приближение к 7 степеням с повышением температуры, особенно для тяжелых молекул.

На самом деле не выполняется условие а). Молекула – это малая частица, и она ведет себя не как классическая гантель, а как квантовый объект. Разумеется, не зная квантовой механики, мы можем обсудить вопрос только качественно. Похоже, что при низкой температуре некоторые степени свободы не «работают». Об этом явлении говорят, как о **вымораживании степеней свободы**.

Около 1900 года в физике появилась постоянная Планка: $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек = $1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек. Употребляется также $h = 2\pi\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек. Можно сказать, что когда величина, характеризующая движение и имеющая подходящую размерность, становится порядка \hbar , классическая механика перестает работать. Поскольку \hbar – величина малая, мы редко замечаем такие явления. Парадокс теплоемкости газов – это как раз одно из первых успешных применений квантовой механики.

В случае вращения нужную размерность имеет момент импульса L (импульс×длину = сила×время×длину = энергия×время). При $L \sim \hbar$ вращение должно изменять свой характер. Суть квантовой механики, грубо говоря, в том, что изменения происходят не непрерывно, а порциями – **квантами**. Таким квантом момента импульса является \hbar , а характерной величиной вращательной энергии $L^2/(2I)$ – соответственно $\hbar^2/(2I)$. Вращательная энергия может быть нулевой, может быть равна некоторым целым кратным⁴ $\hbar^2/(2I)$, но не может равняться $0,27 \cdot \hbar^2/(2I)$.

⁴А именно, можно умножать на 0, 2, 6, ... $l(l+1)$, где l – целое число.

Оценим момент инерции молекулы водорода, считая, что расстояние между ядрами $d = 1 \text{ \AA}$, или $10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$. Масса ядра равна $1/N_A = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, или $1,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, $I = 2 \cdot md^2/4 \approx 10^{-47}$ в системе СИ. Тогда характерная вращательная энергия будет $10^{-34} \cdot 10^{-34}/10^{-47}/2 = 0,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$. Если сравнить с kT , можно оценить температуру, при которой тепловая энергия станет порядка этого кванта. Получаем «вращательную» температуру $T_{\text{вр}} = 0,5 \cdot 10^{-21}/1,38 \cdot 10^{-23} \approx 35 \text{ К}$. При более низкой температуре теплового движения в среднем нехватает, чтобы возбудить вращение молекулы. Большинство молекул не будут вращаться совсем. При более высокой температуре $kT \gg \hbar^2/(2I)$, при каждом соударении может передаваться много квантов, и вращательное движение будет классическим. Вот тогда вращательная теплоемкость и будет равна R на моль. Подобные же рассуждения проясняют, почему молекулы не вращаются вокруг продольной оси: момент инерции при таком вращении настолько мал, что вращательный квант становится огромным, и для возбуждения вращения не хватит никакой достижимой температуры: раньше разрушится молекула и составляющие ее атомы. По той же причине и одноатомные газы не имеют вращательной теплоемкости.

Судя по таблице теплоемкостей на стр. 23, у водорода заметны следы частичного вымораживания вращения при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (теплоемкость немного меньше 5). Другие газы имеют гораздо бóльшие моменты инерции и соответственно малые вращательные температуры. У них практически всегда вращение полностью возбуждено, и теплоемкость содержит полностью вклад $2 \cdot Nk/2$. Как видно из данных для Ar, Ne, Kr, поступательные степени не вымораживаются вообще. В сумме поступательные и вращательные степени дают 5, и как раз близкую величину мы наблюдаем в таблице.

При нормальных условиях колебательные степени дают малый вклад. Для колебаний величина с размерностью \hbar – это $E \cdot t$ или E/ω (вспомним широко известную формулу $E = \hbar\omega$). Частота колебаний молекулы водорода $\sqrt{k/m}$, а характерный коэффициент упругости найдем из $kd^2 \sim D$ – энергии диссоциации молекулы. Тогда $\omega \sim \sqrt{D/(md^2)}$. Энергия диссоциации $D \approx 5 \text{ электронвольт (эВ)} = 5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, а $\omega \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ 1/с}$. Энергия $\hbar\omega \approx 3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ – примерно на порядок больше характерной вращательной. Характерная колебательная температура $T_{\text{кол}}$ будет порядка сотен К.

В самом деле, у водорода между 300 и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается включение колебаний. У других газов заметно отличается только масса, так что $T_{\text{кол}} \sim 1/\sqrt{m}$, для кислорода – в 4 раза меньше. Действительно, теплоемкость кислорода с ростом T приближается к классической величине 7.

У более сложных молекул больше и число степеней свободы, например у трехатомной нелинейной H_2O ($3_{\text{пост}} + 3_{\text{вр}} + 2 \cdot 3_{\text{кол}} = 12$). Чем тяжелее молекула и чем выше температура, тем бóльшая доля этих степеней работает. Число колебательных степеней – это разность $3N - (3_{\text{пост}} + 3_{\text{вр}})$, умноженная на 2 для учета кинетической и потенциальной энергии; здесь $N = 3$ – число атомов в молекуле. У линейной молекулы вращательных степеней 2. Поэтому при низкой температуре теплоемкость линейной мо-

лекулы CO_2 меньше, чем нелинейной SO_2 . Зато у нее больше колебательных степеней: $3N - (3_{\text{пост}} + 2_{\text{вр}})$, и при высокой температуре все наоборот. Практически колебательные степени не успевают полностью возбудиться, так как при высоких температурах происходит диссоциация молекулы.

2.4 Фотонный газ

Уравнение состояния идеального газа молекул для других сред может и не выполняться. Для примера рассмотрим тоже идеальный **фотонный газ**. Фотоны – это световые кванты, которые уж точно не взаимодействуют. Но свойства у них другие, и это влияет на уравнение состояния.

Скорость фотонов в направлении x обозначим c_x , чтобы подчеркнуть, что скорость c по величине задана (скорость света, $3 \cdot 10^8$ м/с). Импульс по оси x : $p = p \cdot c_x/c$. Фотон, отскочив от стенки, передает импульс $\Delta p_x = 2p_x$. За время Δt к участку стенки площадью ΔS подлетит $n\Delta S c_x \Delta t/2$ фотонов, как было и с молекулами. Полный переданный импульс будет $2p(c_x/c) \cdot n\Delta S c_x \Delta t/2$, сила равна $pn\Delta S c_x^2/c$, а давление $P = pnc_x^2/c$. При усреднении по всем направлениям $P = cpn/3$, так как все координаты равноправны, $\langle c_x^2 \rangle = \langle c_y^2 \rangle = \langle c_z^2 \rangle = c^2/3$. По существу такая же формула была у газа молекул: $P = vpn/3$.

Остается усреднить по импульсам. Фотон не имеет массы, и у него зависимость энергии e от импульса, хотя на вид странная, но даже более простая: $e = cp$, откуда $P = n\varepsilon/3$, где $\varepsilon = \langle e \rangle$ – средняя энергия фотонов. У молекул было $P = 2n\varepsilon/3$. Если умножить на объем, получим

$$PV = \frac{E}{3} \quad \text{или} \quad E = 3PV,$$

где $E = n\varepsilon V$ – энергия фотонного газа в объеме⁵.

К сожалению, манометры не показывают давления фотонного газа. Скорее, его измерение представляет проблему (опыты Лебедева, 1900). Даже на ярком солнце мы не замечаем давления лучей, хотя хорошо чувствуем поток энергии. Как раз этот поток – легко измеряемая величина. Попробуем его выразить через энергию.

Количество фотонов, попадающих на площадку ΔS , равно $n\Delta S c_x \Delta t/2$, каждый приносит энергию ε . Поток энергии, то есть энергия, приходящая на единицу площади в секунду,

$$q = (nc\varepsilon/2) \cdot \langle c_x/c \rangle.$$

Напомним, что усреднение по направлениям производится среди фотонов с положительными c_x (летающих к стенке), так что $\langle c_x/c \rangle > 0$. Ясно, что $\langle c_x/c \rangle < 1$. Этот коэффициент в то же время больше $1/3 = \langle (c_x/c)^2 \rangle$, так как при возведении в квадрат число, меньшее 1, уменьшается. Аккуратное вычисление⁶ дает $\langle c_x/c \rangle = 1/2$. Тогда $q = nc\varepsilon/4$. Это та самая величина, которую мы ощущаем как тепло от горячей печи. Собственно, точный коэффициент $1/4$ не так важен:

⁵В следующей главе выяснится, что полезная характеристика газа – показатель адиабаты γ , причем $PV = (\gamma - 1)E$; для фотонного газа $\gamma = 4/3$.

⁶ $\langle c_x/c \rangle$ – это косинус угла с одной из осей, усредненный по всем направлениям на полусфере. Элемент поверхности сферы $dS = 2\pi \sin\theta \cdot d\theta$, $\langle c_x/c \rangle = \int \cos\theta \cdot dS / \int dS = 1/2$. Обратите внимание, что интегралы по θ берутся от 0 до $\pi/2$.

энергия $n\varepsilon$ на см^3 летит на стенку со скоростью порядка c . Входит то же произведение $n\varepsilon$, что и в давление. Оказывается, поток энергии

$$q = \sigma T^4,$$

что мы можем рассматривать как экспериментальный факт. **Постоянная Стефана–Больцмана** $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Дж/($\text{м}^2 \cdot \text{К}^4$). Тогда

$$PV = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sigma T^4}{c} \cdot V, \quad P = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sigma T^4}{c}.$$

Оба выражения можно назвать уравнением состояния фотонного газа. Интересно, что давление не зависит от объема! Это из-за того, что число фотонов не сохраняется. Фотоны, ударившись в стенку, поглощаются, а из стенки вылетают новые. Поэтому сжатие фотонного газа не приводит к росту давления. Фотонов всегда столько, сколько дают стенки. Энергия одного фотона ε по-прежнему порядка kT , давление пропорционально плотности энергии $n\varepsilon$, откуда плотность фотонов $n \sim T^3$.

Давление делится на большую величину c , почему мы его и не чувствуем, в то время как поток энергии σT^4 – величина вполне заметная. Например, Солнце нагревает бак с водой объемом 1 м^3 за день примерно на 10 К . Тогда поглощенная энергия $Q = 10^6 \cdot 10 = 10^7$ кал, мощность $10^7/3 \cdot 10^4 = 300$ кал/с, поток энергии $300/1 = 300$ кал/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) = 1000 Вт/м^2 . (Точно $2 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин}) = 1400 \text{ Вт/м}^2$). Давление же солнечных лучей на земную поверхность $P \sim q/c \sim 10^{-6} \text{ Н/м}^2$. На поверхности Солнца (температура 6000 К) световое давление около $0,3 \text{ Н/м}^2$, а в центре Солнца (20 млн К) – примерно $4 \cdot 10^8 \text{ атм}$.