

нагретой стенки к холодной, двигаясь по сложному зигзагообразному пути.

Количественная теория теплопроводности кристаллических решеток выходит за рамки нашего курса. Заметим только, что согласно этой теории коэффициент теплопроводности кристаллического диэлектрика при не слишком низких температурах обратно пропорционален первой степени абсолютной температуры.

§ 15.4. Теплоемкость твердых тел

1. Различие между теплоемкостью при постоянном давлении и теплоемкостью при постоянном объеме сказывается для твердых тел только при достаточно высокой температуре. Поэтому можно говорить просто о теплоемкости твердого тела, связывая ее с изменением внутренней энергии единицы массы (или одного моля) твердого тела при нагревании на один градус. Для неметаллических решеток внутренняя энергия представляет собой суммарную энергию частиц, образующих решетку.

2. Тепловые колебания частиц (атомов, молекул или ионов) в узлах решетки можно считать гармоническими, если ограничиться колебаниями с небольшими амплитудами. При этом колеблющаяся частица обладает как кинетической, так и потенциальной энергиями, которые, в среднем, равны друг другу.

Рассмотрим теплоемкость твердых тел, имеющих атомную решетку. Каждый атом может колебаться в узле в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. имеет три колебательные степени свободы. Следовательно, используя закон равномерного распределения энергии по степеням свободы (§ 11.5), можно записать энергию моля твердого тела следующим образом:

$$U = 3N_A \langle w \rangle, \quad (15.10)$$

где $\langle w \rangle$ — средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы атома, N_A — число атомов в моле (число Авогадро).

На каждую колебательную степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия $kT/2$ и, кроме того, равная ей средняя потенциальная энергия $kT/2$. Таким образом, средняя энергия

$$\langle w \rangle = kT. \quad (15.11)$$

Поэтому внутренняя энергия моля твердого тела

$$U = 3N_A kT = 3RT. \quad (15.12)$$

Дифференцируя энергию U по абсолютной температуре, получаем

следующее выражение для молярной теплоемкости твердого тела с атомной решеткой:

$$C_a = \frac{dU}{dT} = 3R = 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 5,97 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (15.13)$$

Этот результат находится в согласии с экспериментально установленным в 1819 г. законом (правилом) П. Дюлонга и А. Пти: *молярная теплоемкость всех химически простых кристаллических твердых тел приблизительно равна 6 кал/(моль·К)*.

Закон Дюлонга и Пти сравнительно хорошо подтверждается на опыте при не слишком низких температурах. Из таблицы 15 видно, что для многих веществ это правило соблюдается уже при температуре 0°С (о металлах см. п. 6).

3. Многочисленные опыты по определению теплоемкостей большого числа кристаллических твердых тел в широком диапазоне температур показали, что результаты, выражаемые формулами (15.12) и (15.13), являются весьма приближенными, а в некоторых случаях просто неверными. Из формул (15.12) и (15.13) следует, что молярная теплоемкость не зависит ни

от температуры, ни от конкретных свойств кристаллов. Опыты же показали, что в действительности такая зависимость существует, причем особенно резко она проявляется при низких температурах (рис. 15.5, где C_a дано в кал/(моль·К)). При достаточно низких температурах теплоемкость всех твердых тел быстро уменьшается с понижением температуры, следуя закону Дебая:

$$C_a = \text{const} \cdot T^3. \quad (15.14)$$

Таким образом, при абсолютной температуре, стремящейся к нулю, теплоемкость твердых тел также стремится к нулю. Теплоемкость некоторых тел, например алмаза и бора, весьма заметно зависит от температуры даже при сравнительно высоких температурах.

4. Причина расхождения классической теории теплоемкостей твердых тел с опытами состоит в ограниченной применимости закона рав-

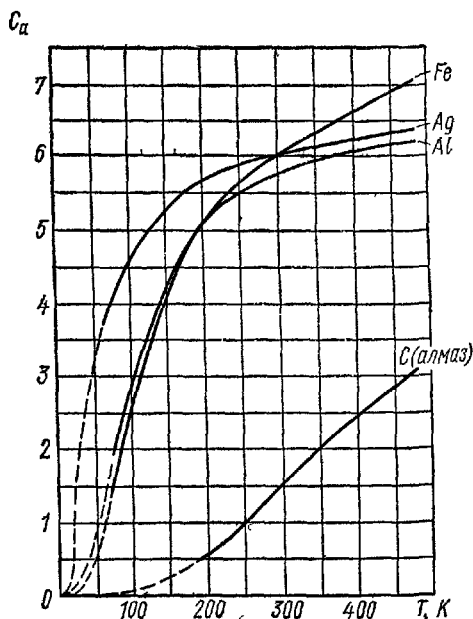


Рис. 15.5.

номерного распределения энергии по степеням свободы (см. § 11.5). Ведь именно этот закон приводит к формулам (15.12) и (15.11) и, следовательно, к независимости теплоемкости от температуры. Трудности классической теории теплоемкости твердых тел были преодолены в современной квантовой теории.

Таблица 15

Вещество	Температура, °С	C_a , кал/(моль К)
Алюминий	0	5,66
Ванадий	0	5,86
Вольфрам	0	5,89
Бор	0	2,49
	500	5,07
Железо	0	5,85
Золото	0	6,05
Калий	0	6,83
Кобальт	0	5,37
	100	5,95
Кремний	0	4,53
	100	5,30
Литий	0	5,48
	100	6,24
Магний	0	5,82
	100	5,76
Медь	0	6,02
	100	5,67
Молибден	0	5,95
	100	5,82
Мышьяк кристаллический	0	6,52
Натрий	0	6,21
Никель	0	6,37
Олово	0	6,19
Платина	0	6,33
Свинец	0	6,63
Селен кристаллический	0	5,35
Сера ромбическая	0	5,99
Серебро	0	5,99
Сурьма	0	6,12
Теллур кристаллический	0	1,25
Алмаз	0	5,05
	1000	5,89
Фосфор желтый	0	6,95
Цинк	0	

Первоначальная квантовая теория теплоемкости твердых тел была развита А. Эйнштейном в 1905 г. В основе ее лежало предположение о том, что каждый атом, колеблющийся в узле кристаллической решетки, имеет три степени свободы, причем в кристалле, построенном из частиц одного сорта, все атомы колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой. Кроме того, А. Эйнштейн предположил, что энергия атома, гармонически колеблющегося в узле решетки с частотой ν , может принимать не любые, а только вполне определенные значения, кратные величине кванта энергии $h\nu$, где

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка (см. § 11.6). Энергия ω , приходящаяся на одну степень свободы атома, принимает значения:

$$\omega = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (15.15)$$

Впоследствии выяснилось, что необходимо принимать во внимание так называемую нулевую энергию $h\nu/2$, которая сохраняется даже при абсолютном нуле температуры. Эта энергия не связана с тепловым движением атомов и не влияет на теплоемкость кристаллов.

Частота атомных колебаний в твердых телах имеет величины порядка 10^{13} с⁻¹. Это соответствует кванту энергии $h\nu$ порядка 10^{-20} Дж, величина которого близка к средней энергии на одну колебательную степень свободы частицы, вычисленной по классической теории ($\langle \omega \rangle = kT$) при температуре T порядка 300 К.

Внутренняя энергия моля твердого тела, состоящего из атомов, независимо колеблющихся с частотой ν , может быть вычислена по формуле (15.10). В этой формуле под $\langle \omega \rangle$ следует понимать среднюю энергию, приходящуюся на одну колебательную степень свободы атомов, имеющих одно из указанных в формуле (15.15) значений энергии.

Задача определения среднего значения энергии частицы, гармонически колеблющейся около некоторого центра, была решена в 1900 г. М. Планком была получена следующая формула для $\langle \omega \rangle$:

$$\langle \omega \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (15.16)$$

На рис. 15.6 представлен график зависимости $\langle \omega \rangle$ от ν , из которого видно, что с ростом частоты ν средняя энергия $\langle \omega \rangle$ достаточно быстро убывает. При высокой температуре, когда $kT \gg h\nu$, показательная функция $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ близка к единице, и можно воспользоваться следующей приближенной формулой, справедливой при $x \ll 1$:

$$e^x = 1 + x.$$

Тогда формула (15.16) приводит к классическому результату (15.11)

$$\langle \omega \rangle = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT.$$

Таким образом, при высоких температурах средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы атома, не зависит от частоты ν его колебаний. В этих условиях для теплоемкости твердого тела справедлив закон Дюлонга и Пти (15.13).

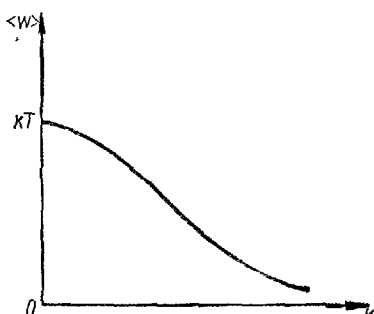


Рис. 15.6.

При низких температурах положение существенно образом изменяется. Если $kT \ll h\nu$ или $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, то и $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$. Поэтому в знаменателе формулы (15.16) можно пренебречь единицей. Тогда средняя энергия $\langle \omega \rangle$ оказывается равной

$$\langle \omega \rangle = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (15.16')$$

т. е. очень быстро убывает с уменьшением температуры.

Когда kT значительно меньше, чем высота $h\nu$ одной «ступеньки» энергетической лестницы (15.15), почти все частицы твердого тела находятся на самой низкой «ступеньке» с нулевой энергией¹; и только очень незначительное число атомов имеет энергию в один квант $h\nu$. Число же атомов, находящихся на более высоких энергетических уровнях («ступеньках») пренебрежимо мало. Быстрое спадание к нулю средней энергии и теплоемкости с понижением температуры до абсолютного нуля объясняется тем, что при очень низких температурах высота энергетических «ступенек» слишком велика и нагревание твердого тела на один градус не может перевести атомы с самого низкого энергетического уровня на следующий уровень. Таким образом, квантовые представления позволяют объяснить, почему теплоемкость конденсированных систем стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. В термодинамике этот результат является следствием **третьего закона термодинамики** (или **тепловой теоремы Нернста**), согласно которому *энтропия термодинамически равновесной системы стремится к нулю при $T \rightarrow 0$* .

Температуру T_C , при которой теплоемкость твердого тела начинает быстро уменьшаться, определяют из условия

$$kT_C = h\nu_{\text{макс}}, \quad (15.17)$$

где $\nu_{\text{макс}}$ — наибольшая частота колебаний атомов в решетке твердого тела. Температуру T_C называют **характеристической температурой Дебая**. При $T \gg T_C$ справедлив закон Дюлонга и Пти. При $T \ll T_C$ наблюдаются отклонения от этого правила. С уменьшением наибольшей частоты $\nu_{\text{макс}}$ колебаний атомов в решетке понижается характеристическая температура. Например, при переходе от легких металлов к тяжелым наблюдается снижение температуры T_C . В табл. 16 приведены характеристические температуры некоторых металлов.

Таблица 16

Вещество	$T_C \cdot \text{К}$
Алюминий	398
Медь	315
Серебро	215
Свинец	88

Рассмотрим несколько подробнее зависимость от температуры теплоемкости твердых тел, состоящих из одинаковых атомов. Воспользовавшись предположениями А. Эйнштейна о характере колебаний атомов в таком твердом теле, запишем внутреннюю энергию моля твердого тела

¹ При условии, что частицы не подчиняются принципу Паули (см. § 11.5).

по формулам (15.10) и (15.16)

$$U = 3 N_A \frac{h \nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = 3 \frac{R}{k} \frac{h \nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)}. \quad (15.18)$$

При этом была использована формула (9.11), выражающая связь числа Авогадро N_A с постоянной Больцмана k и универсальной газовой постоянной R . Введем новую переменную $\Theta = h\nu/k$. Тогда соотношение (15.18) принимает вид

$$U = 3R \frac{\Theta}{e^{\Theta/T} - 1}, \quad (15.18')$$

а молярная теплоемкость твердого тела

$$C_a = \frac{dU}{dT} = 3R \Theta \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right) = 3R \varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (15.19)$$

где

$$\varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \cdot \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2. \quad (15.19')$$

Поведение функции $\varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ различно в областях $T \gg \Theta$ и $T \ll \Theta$.

При $T \gg \Theta$ функция $\varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ стремится к 1, и теплоемкость C_a стремится к значению $3R$, что соответствует закону Дюлонга и Пти.

При температурах $T \ll \Theta$ теплоемкость стремится к нулю.

5. Квантовая теория теплоемкостей твердых тел, основанная на предположении о независимых колебаниях всех атомов с одинаковой частотой, правильно объяснила факт убывания теплоемкости с понижением температуры. Однако она не позволила получить степенной закон изменения теплоемкости при очень низких температурах. Усовершенствование теории Эйнштейна было сделано Дебаем и состояло в учете того, что фактически атомы твердого тела очень сильно связаны между собой. Поэтому нельзя считать, что N_A атомов кристалла колеблются с одинаковой частотой. Нужно рассматривать систему $3N_A$ связанных колебаний, соответствующих $3N_A$ степеням свободы, причем частоты всех колебаний, вообще говоря, различны. Тогда внутренняя энергия моля твердого тела выразится следующим образом:

$$U = \sum_{i=1}^{3N_A} \frac{h \nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}, \quad (15.20)$$

где ν_i — частоты, соответствующие отдельным колебаниям. При вычислении этой суммы было принято во внимание, что наибольший вклад в энергию должны давать малые частоты, т. е. колебания, со-

ответствующие распространению в кристалле длинных звуковых волн. Это видно и из рис. 15.6, на котором показана зависимость средней энергии $\langle \omega \rangle$, приходящейся на одну степень свободы атома, от частоты его колебаний. Длинные звуковые волны малочувствительны к деталям структуры решетки кристалла. Развитие этой идеи позволило Дебаю заменить колебания отдельных атомов решетки упругими колебаниями всего кристалла и вычислить сумму, входящую в выражение (15.20). Энергия твердого тела при низких температурах оказалась пропорциональной четвертой степени абсолютной температуры ($U \sim T^4$), а теплоемкость, в соответствии с опытными данными, — пропорциональной T^3 . При высоких температурах теория Дебая привела к результатам, совпадающим с классическими (закон Дюлонга и Пти).

6. В заключение этого параграфа отметим одну принципиальную трудность, возникшую в теории теплоемкостей металлов и связанную с применением к свободным электронам классического закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Применяя этот закон к электронному газу в металле, мы приходим к выводу, что по формуле (11.28) на долю электронов должна приходиться молярная теплоемкость, равная 3 кал/(моль·К). Таким образом, общая теплоемкость металла, включающая теплоемкость кристаллической решетки и электронов, должна при обычных температурах равняться 9 кал/(моль·К). Опыты опровергают это: теплоемкость металлов близка к 6 кал/(моль·К) (табл. 15). Следовательно, электроны практически не изменяют своей энергии при нагревании металла.

Эта трудность была разрешена только после создания квантовой статистики Ферми—Дирака. Было показано, что при обычных и низких температурах электронный газ находится в особом «вырожденном» состоянии, из которого нагревание на один градус вывести его не может. Электроны металла, подобно атомам в кристаллической решетке, могут находиться в определенных энергетических состояниях (на определенных «ступеньках» энергетической лестницы). Однако в соответствии с принципом Паули распределение электронов металла по состояниям таково, что они **равномерно** заполняют все энергетические «ступеньки», начиная от самых низких. Поэтому при нагревании металла на один градус только ничтожная часть электронов, находящихся на верхних занятых «ступеньках», может быть подвергнута тепловому возбуждению, т. е. переведена на соседние с **в о б о д н ы е** уровни с более высокой энергией. Эти электроны вносят незначительный вклад в общую теплоемкость металла.

§ 15.5. Фазовые превращения твердых тел

1. В главах XIII и XIV было показано, что между жидким и газообразным состояниями вещества возможны взаимные переходы, представляющие собой фазовые переходы I рода. Подобно этому твердое тело также может переходить в жидкую или паровую фазу. Если нагревать твердое тело, то, по первому закону термодинамики, подводимая к телу теплота будет расходоваться на изменение внутрен-