ГЛАВА 6

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

6.1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ЗАКОН ДЮЛОНГА—ПТИ

Атомы в твердом теле при любой температуре T совершают тепловые колебания около своих средних положений равновесия. Если нагревать твердое тело, то поглощаемое им тепло расходуется на увеличение интенсивности теплового движения. Легко показать, что амплитуда колебаний атомов при умеренно высоких температурах растет пропорционально $T^{1/2}$.

Основные особенности теплового движения в твердых телах можно понять, рассматривая поведение теплоемкости с изменением температуры. По определению, теплоемкость вещества, отнесенная к одному молю, — это энергия, которую необходимо сообщить молю вещества, чтобы повысить его температуру на 1°. Отсюда формула теплоемкости C_V при постоянном объеме будет иметь вид:

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{6.1}$$

Т. е. при изменении энергии системы на ∂E ее температура изменяется на ∂T.

В 1819 году французские ученые Дюлонг и Пти экспериментально установили закон, согласно которому удельная теплоемкость всех твердых тел, при достаточно высоких температурах, есть величина постоянная, не зависящая от температуры, и составляет около 25 Дж/моль·К, т. е. *при нагревании любого твердого тела на один градус каждый его атом поглощает одно и то же количество энергии.*

Объяснение этому поразительному факту можно найти в рамках классической физики, исходя из известного закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. *Средняя энергия классической системы, в соответствии с этим законом, равна произведению числа степеней свободы на* $\kappa_B T/2$ — на *каждую степень свободы приходится энергия, равная* $\kappa_B T/2$ ($\kappa=1{,}3807\cdot10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$ — постоянная Больцмана). Этот результат, справедливый для идеальных газов, легко распространить на системы частиц, взаимодействующих между собой, и когда силы взаимодействия гармонические, т. е. подчиняются закону Гука.

В этом случае в качестве модели можно выбрать твердое тело, атомы которого совершают малые колебания около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Каждый атом независимо от соседей колеблется в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. он имеет три независимые колебательные степени свободы. Как мы видели в предыдущей главе, такой атом можно уподобить совокупности трех линейных гармонических осцилляторов. При колебаниях осциллятора последовательно происходит преобразование кинетической энергии в потенциальную и потенциальной в кинетическую. Поскольку средняя кинетическая энергия, составляющая $\kappa_B T/2$ на одну степень свободы, остается неизменной, а средняя потенциальная энергия точно равна средней кинетической, то средняя полная энергия осциллятора, равная сумме кинетической и потенциальной энергий, будет составлять $\kappa_B T$.

Если кристалл состоит из N_A атомов ($N_A=6{,}022\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$— число Авогардо), то при наличии для каждого атома трех колебательных степеней свободы кристалл будет представлять собой систему с $3N_A$ степенями свободы. Тогда полная средняя тепловая энергия такой системы:

$$E=3\,N_A\,\kappa_B\,T. \qquad (6.2)$$

Отсюда теплоемкость, как приращение энергии, соответствующее повышению температуры на 1°, будет равна:

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=3\,N_A\,\kappa_B=3\,R. \qquad (6.3)$$

Здесь $R=8{,}314$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ — *молярная газовая постоянная.* Таким образом, из (6.3) следует, что $C_V=25$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Этот результат находится в хорошем согласии с наблюдаемыми экспериментальными данными для многих твердых тел. Отметим, что в классической физике металл представляется как совокупность колеблющихся атомов и свободных электронов. Атомы рассматриваются как гармонические осцилляторы, между которыми поступательно движутся свободные электроны, каждый электрон обладает тремя поступательными степенями свободы. Полная средняя тепловая энергия такой системы, с учетом энергии электронов, и в соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы, будет иметь вид:

$$E=3\,N_A\,\kappa_B\,T+3\,N\,\kappa_B\,T/2, \qquad (6.4)$$

где N — число свободных электронов.

Допустим, что мы имеем дело с одновалентным металлом, т. е. $N=N_A$, тогда:

$$E=3\,N_A\,\kappa_B\,T+3\,N_A\,\kappa_B\,T/2={}^9/_2\,N_A\,\kappa_B\,T={}^9/_2\,R\,T. \qquad (6.5)$$

Отсюда $C_V={}^9/_2\,R=37{,}6$ Дж·К$^{-1}$·моль.

Т. е. классическая теория дает теплоемкость в 1,5 раза большую по сравнению с опытными данными. Поэтому физиками при объяснении закона Дюлонга и Пти был сделан вывод о том, что свободные электроны не вносят вклада в теплоемкость металла.

6.2. ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЭЙНШТЕЙНА

Полученный выше результат хорошего совпадения опытных данных с теоретическими имеет место лишь при достаточно высоких температурах. Оказалось, что при низких температурах наблюдаются отклонения от закона Дюлонга и Пти, и температурная зависимость теплоемкости твердых тел в широком интервале, включая низкие температуры, имеет вид, показан-