

§ 127. Теплоемкость твердых тел

При равномерном распределении энергии по степеням свободы часть внутренней энергии твердого тела, зависящая от температуры, должна быть равна, как было пояснено в § 86,

$$U = \frac{i}{2} kNT, \quad (1)$$

где N — число частиц, k — константа Больцмана и i — число степеней свободы.

Каждая частица, находящаяся в узле кристаллической решетки, способна совершать колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Так как каждое колебание характеризуется двумя степенями свободы, то, следовательно, каждая частица твердого тела имеет шесть степеней свободы. Поэтому *грамм-атомная теплоемкость C_v всякого простого вещества в твердом состоянии должна быть равна 6 кал ($\frac{6}{2}kN = 3R \approx 6$ кал)*, а для твердых химически сложных веществ теплоемкость 1 моля C_v должна равняться *6*n* кал*, где n — число атомов в молекуле.

При обычных температурах грамм-атомная теплоемкость (C_v) большинства химически простых твердых веществ действительно близка к 6 кал. Этот факт известен физикам почти 150 лет и носит название *закона Дюлонга и Пти*.

Для твердых химических соединений существует закон, найденный в 1831 г. Нейманом и позже (в 1864 г.) тщательно проверенный Коппом: *грамм-молекулярная теплоемкость химического соединения, взятого в твердом состоянии, равна сумме грамм-атомных теплоемкостей элементов, его составляющих*. Однако для приложимости *закона Неймана — Коппа* во многих случаях приходится считать грамм-атомную теплоемкость элемента отличной от 6 кал.

При низких температурах законы Дюлонга — Пти и Неймана — Коппа совершенно не оправдываются. *При понижении температуры теплоемкость кристаллов убывает и при температуре, близкой к абсолютному нулю, становится исчезающе малой*. Таким образом, при низких температурах уже не существует пропорциональности между внутренней энергией твердого тела и абсолютной температурой T .

Следовательно, в области низких температур или неверен принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы, или происходит изменение (уменьшение) числа степеней свободы. Обе эти возможности приводят к необходимости пересмотра классической статистики. Этот пересмотр впервые был произведен в 1907 г. Эйнштейном на основе развитой Планком теории квантов,

а позже — многими другими авторами. Значительного успеха достиг Дебай, установивший, в частности, что при крайне низких температурах внутренняя энергия твердого тела пропорциональна четвертой степени температуры T , отсчитанной от абсолютного нуля, т. е. здесь

$$U = aT^4, \quad (2)$$

где a — постоянный множитель.

Для вычисления теплоемкости C_v нужно высчитать приращение внутренней энергии dU при элементарно малом приращении температуры dT и разделить dU на dT ; получится:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 4aT^3. \quad (3)$$

Таким образом, при крайне низких температурах теплоемкость C_v оказывается пропорциональной кубу абсолютной температуры. Отсюда видно, что близ абсолютного нуля теплоемкость твердого вещества крайне мала, поэтому здесь сообщение твердому телу ничтожно малого количества теплоты производит весьма заметное повышение температуры тела.

З а к о н к у б о в Д е б а я [формула (3)] только при самых низких температурах — вблизи абсолютного нуля — правильно

передает зависимость теплоемкости от температуры. Исследования Нернста показали, что зависимость теплоемкости от температуры является сложной. На рис. 254 приведены для некоторых элементов кривые $C_v = f(T)$, вычерченные по данным опытов Нернста. По оси ординат отложены значения грамм-атомной теплоемкости твердых элементов (каждое деление этой оси соответствует

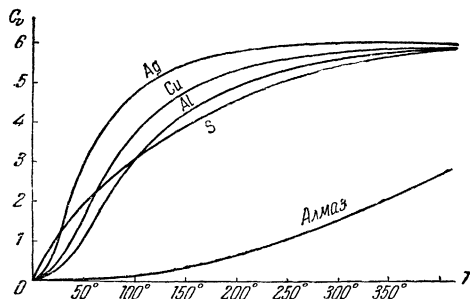


Рис. 254. Изменение грамм-атомных теплоемкостей в зависимости от абсолютной температуры.

1 кал); по оси абсцисс отложены температуры, отсчитанные от абсолютного нуля. Мы видим, что только при 250—300° абсолютной шкалы, т. е. только близ 0° С, грамм-атомная теплоемкость приближается к тому значению (6 кал), которое она должна была бы иметь неизменно при всех температурах, если бы для всех температур был верен максвеллов закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Большого успеха в теоретическом исследовании теплоемкости твердых тел достиг проф. Василий Васильевич Тарасов (1945—1959 гг.). Тарасов установил, что температурное изменение тепло-

емкости при низких температурах существенно зависит от динамически анизотропных свойств кристалла. А именно, у кристаллов, имеющих слоистую структуру (когда частицы, лежащие в одной плоскости, связаны значительными силами взаимодействия, а их взаимодействие с частицами смежных слоев относительно невелико), температурный ход теплоемкости иной, чем у тел, имеющих обычное строение. При крайне низких температурах для тел, имеющих слоистую структуру, вместо закона кубов Дебая по теории Тарасова получается пропорциональность теплоемкости квадрату абсолютной температуры. Закон квадратов Тарасова подтвердился для графита, галлия и др. тел. Для твердых тел, у которых преобладает цепочечная связь частиц, что имеет место, например, в кристаллах селена (винтовые цепи), в кристаллах HF , BiO_3 , MgSiO_3 , в стеклообразном Na_2SiO_3 , по выводам Тарасова получается зависимость теплоемкости от температуры, приводящая вблизи абсолютного нуля к пропорциональности теплоемкости первой степени температуры.

При понижении температуры параллельно уменьшению теплоемкости убывает коэффициент теплового расширения α [$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)$ при $p = \text{const}$]; отношение теплоемкости к коэффициенту теплового расширения остается при этом почти неизменным:

$$\frac{C_v}{\alpha} = \text{const} \text{ (не зависит от } T\text{).}$$

Этот закон был установлен эмпирически Грюнейzenом.

§ 128. Сублимация твердых тел. Тройная точка

Есть немало твердых кристаллических веществ, которые, будучи оставлены на открытом воздухе, более или менее быстро улетучиваются. Общеизвестные примеры — нафталин, камфора. Таким же свойством обладает лед, поэтому мокрое белье, будучи повешено на морозе и, следовательно, сначала обледенев, через несколько времени оказывается сухим: лед испарился. Для нафталина, камфоры, льда давление пара над твердым веществом может быть легко измерено. С другой стороны, многие твердые вещества не обнаруживают заметного улетучивания и не дают измеримого давления пара; однако, несомненно, во всяком твердом веществе хаотическое движение молекул или атомов приводит к тому, что время от времени то тот, то другой атом отрывается с поверхности тела и улетает в окружающую газовую атмосферу (а иногда, наоборот, улавливается твердым телом из этой атмосферы).

Испарение твердого вещества носит название *сублимации*¹⁾. Законы сублимации вполне аналогичны законам испарения

¹⁾ От латинского слова *sublimis* — высоко поднятый.