

ципе может продолжаться до тех пор, пока газ не перейдет в жидкое состояние. Конечно, и в этом случае охлаждение происходит за счет работы, производимой газом. Но это есть *вынужденная работа*, возможная только потому, что двигатель приводит в движение поршень, от которого отражаются молекулы газа. В отсутствие двигателя разреженный газ не смог бы произвести работу, так как его давление недостаточно для преодоления внешнего давления и различного рода вредных сопротивлений.

ЗАДАЧА

Оценить порядок величины максимальной скорости, с которой артиллерийский снаряд может вылетать из ствола орудия. Какие требования надо предъявлять к пороху, чтобы эта скорость была возможно большей?

Решение. Когда снаряд движется в стволе орудия со скоростью, превышающей скорость теплового движения молекул пороховых газов, последние почти перестают оказывать давление на дно снаряда и ускорять его. Отсюда следует, что максимально достижимая скорость снаряда при вылете из ствола орудия будет порядка средней скорости теплового движения молекул пороховых газов. Она тем больше, чем выше температура пороховых газов и чем меньше их молекулярный вес.

§ 68. Классическая теория теплоемкости твердых тел (кристаллов)

1. Простейшей моделью кристалла является правильно построенная кристаллическая решетка, в узлах которой помещаются атомы, принимаемые за материальные точки. Атомы совершают тепловые колебания около положений равновесия. Если колебания малы, то они будут гармоническими. Энергия каждого атома складывается из кинетической и потенциальной. На каждую степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия $\frac{1}{2}kT$. Как было показано в § 63, при гармонических колебаниях на одну степень свободы приходится в среднем такая же потенциальная энергия, т. е. $\frac{1}{2}kT$. Таким образом, среднее значение полной энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы, равно

$$\bar{\epsilon}_{\text{кол}} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} + \bar{\epsilon}_{\text{пот}} = kT. \quad (68.1)$$

Теперь легко рассчитать теплоемкость кристаллической решетки. Для простоты будем считать, что все атомы одинаковы. Каждый атом обладает тремя колебательными степенями свободы, а потому на него приходится средняя энергия $3kT$. Умножив эту величину на число Авогадро N , найдем внутреннюю энергию моля твердого тела $U = N \cdot 3kT = 3RT$. Отсюда для молярной теплоемкости твердого тела получаем

$$C_V = dU/dt = 3R \approx 24,9 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \approx 6 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль}). \quad (68.2)$$

Еще в 1819 г. Дюлонг (1785—1838) и Пти (1791—1820) установили эмпирическое правило, согласно которому *произведение удель-*

ной теплоемкости химического элемента в твердом состоянии на его атомную массу приблизительно одинаково для всех элементов и составляет около $6 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль})$. Мы видим, что правило Дюлонга и Пти находит простое объяснение в классической теории теплоемкостей. Вывод показывает, что в правиле Дюлонга и Пти речь идет о молярной теплоемкости при постоянном объеме. В табл. 5 приведены молярные теплоемкости некоторых элементов в твердом состоянии в температурном интервале от 15 до 100°C .

Таблица 5

Элемент	C_V , кал/(К·моль)	Элемент	C_V , кал/(К·моль)
С	1,44	Pt	6,11
В	2,44	Au	5,99
Al	5,51	Pb	5,94
Ca	5,60	U	6,47
Ag	6,11		

2. Пусть теперь твердое тело является химическим соединением, например, NaCl . Его кристаллическая решетка построена из атомов различных типов. Очевидно, молекулярная масса химического соединения равна сумме атомных масс всех атомов, из которых состоит молекула этого соединения. Для применимости теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы не имеет значения, одинаковы или различны атомы. Каждый атом обладает тремя колебательными степенями свободы, и на него в среднем приходится энергия $3kT$. Если в молекуле n атомов, то на молекулу придется в среднем энергия $3nkT$. Молярная теплоемкость будет $3nkN = 3nR$, т. е. она в n раз больше, чем у того же вещества, если бы его молекулы были одноатомны. Иными словами, *молярная теплоемкость твердого соединения равна сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит*. Это правило было найдено эмпирически и называется законом Джоуля и Коппа. Джоуль высказал его в 1844 г. Но только в 1864 г. закон был окончательно сформулирован Коппом и подтвержден громадным множеством фактов, полученных самим Коппом. Заметим, что закон Джоуля — Коппа в приведенной выше формулировке: «Молярная теплоемкость твердого соединения приблизительно равна сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит» — обладает большей общностью, чем правило Дюлонга и Пти. Правило Дюлонга и Пти может нарушаться, т. е. молярные теплоемкости

химических элементов, входящих в соединение, могут отличаться друг от друга, но тем не менее закон Джоуля и Коппа может оставаться справедливым. Именно это и было установлено Коппом.

§ 69. Недостаточность классической теории теплоемкостей. Понятие о квантовой теории (качественное рассмотрение)

1. Сравнение классической теории теплоемкости с опытом показывает, что она в основном правильно описывает определенный круг явлений. Однако многие явления она не объясняет. Ряд опытных фактов находится в резком противоречии с этой теорией.

Прежде всего, *классическая теория не дает объяснения зависимости теплоемкости тел от температуры*. В табл. 6 приведены

Таблица 6

Т, К	C_V , кал/(К · моль)	Т, К	C_V , кал/(К · моль)
35	2,98	1200	5,49
100	3,10	1600	5,76
290	4,90	1800	5,92
600	5,08	2000	6,06
800	5,22	2500	6,40
1000	5,36		

для примера молярные теплоемкости газообразного водорода при различных температурах.

Можно было бы попытаться объяснить зависимость теплоемкости от температуры негармоничностью колебательных степеней свободы при больших амплитудах колебаний. Например, в случае молекулы водорода взаимодействие атомов приводит к их колебаниям вдоль оси YU (рис. 47). Для негармонических колебаний средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, уже не равна соответствующей средней потенциальной энергии. Соотношение между ними зависит от амплитуды колебаний, т. е. в конце концов от температуры газа. При высоких температурах учет колебаний улучшает дело, поскольку теплоемкость, связанная с колебательной степенью свободы, меняется с изменением температуры. Однако эти соображения теряют силу при низких температурах, где расхождения классической теории с опытом проявляются особенно резко. При низких температурах, согласно представлениям классической теории, амплитуды колебаний малы, а потому сами колебания могут считаться гармоническими. В этом случае для теплоемкости C_V по классической теории мы получили бы 7 кал/(К · моль) вместо экспериментального значения