

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

3 кал/(К·моль). Опыт показывает, что ниже 100 К водород начинает вести себя как одноатомный газ. К этому следует добавить экспериментально установленный факт, что при приближении к абсолютному нулю теплоемкости C_V и C_P всех тел стремятся к нулю.

2. Классическая теория непоследовательна. По теореме о равномерном распределении кинетической энергии все степени свободы равноправны. Поэтому требуется лишь подсчитать *полное число степеней свободы*, совсем не обращая внимания на их природу. Между тем классическая теория по каким-то непонятным причинам учитывает одни и отбрасывает другие степени свободы. Так, атом одноатомного газа классическая теория рассматривает как материальную точку с тремя степенями свободы и этим достигает известного согласия с опытом. Но атом — не точка. Если его принять за твердое тело, то получится шесть степеней свободы — три поступательные и три вращательные. Теоретическая теплоемкость C_V одноатомного газа возрастет до 6 кал/(К·моль). Атом не является также твердым телом, а имеет внутреннюю структуру. Число степеней свободы его много больше шести. Поэтому при последовательном рассмотрении теплоемкость C_V одноатомного газа по классической теории должна была бы быть много больше 6 кал/(К·моль), а это противоречит фактам.

Возьмем, далее, двухатомную молекулу. Классическая теория учитывает вращения ее вокруг осей XX и ZZ (см. рис. 47), но не принимает во внимание вращение вокруг оси YY . Последнее в классической теории исключается на том основании, что не имеет смысла говорить о вращении материальных точек 1 и 2 вокруг соединяющей прямой 12. Но такая аргументация формальна и неубедительна, так как атомы не являются материальными точками. Если атомы 1 и 2 рассматривать как твердые тела, то каждый из них будет иметь 6, а вся молекула — 12 степеней свободы. Им соответствует в среднем кинетическая энергия $6kT$. К этой энергии следует прибавить еще среднюю потенциальную энергию колеблющихся атомов вдоль прямой 12, которая равна $\frac{1}{2}kT$. Всего мы получаем, следовательно, $\frac{13}{2}kT$, а потому теплоемкость C_V для такой модели двухатомного газа должна быть равна 13 кал/(К·моль). При учете внутренней структуры атомов это значение еще больше возрастет.

3. Определенное согласие с опытом достигается в классической теории благодаря использованию механических моделей с наложенными связями, ограничивающими свободу движения. Идея связей заимствована из теоретической механики. Там она служит искусственным приемом для решения различных задач о равновесии и движении идеализированных макроскопических механических систем. В действительности в макроскопических телах никаких связей не существует. Тем более их не существует в атомных системах. Двухатомная молекула, например, часто рассматривается как неизменяемая система двух материальных точек,

скрепленных жестким невесомым стержнем. На самом деле это, конечно, не так — никаких жестких стержней, скрепляющих атомы в молекулах, нет. Речь идет об идеализированной макроскопической модели атомной системы. Для макроскопических систем физика в состоянии раскрыть физическую природу связей и установить, когда можно пользоваться такой идеализацией. Но классическая физика не может ответить на вопрос, почему в определенной области явлений атомные системы приближенно ведут себя как макроскопические модели с наложенными связями.

4. Рассмотрим, наконец, теплоемкость металлов. Металл состоит из положительно заряженных ионов, совершающих тепловые колебания вокруг узлов кристаллической решетки. Между ними движутся так называемые свободные электроны, т. е. электроны, сравнительно слабо связанные с ионами решетки. Они ведут себя подобно электронному газу. Наличием свободных электронов объясняется высокая электропроводность металлов. По значению электропроводности можно оценить концентрацию свободных электронов. Она оказалась того же порядка, что и концентрация ионов, образующих кристаллическую решетку. Классическая теория теплоемкости отвлекается от наличия электронного газа. Она учитывает тепловые колебания одних только ионов и благодаря этому приходит к правильному значению для теплоемкости $C_V = 6 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ (правило Дюлонга и Пти). Между тем следовало бы учесть также вклад в теплоемкость, вносимый электронами. Если электроны принять за материальные точки, то на каждый свободный электрон будет приходиться средняя кинетическая энергия $\frac{3}{2}kT$. Поэтому по классической теории теплоемкость электронного газа должна была бы быть сравнимой с теплоемкостью решетки. Опыт показывает, однако, что свободные электроны практически не вносят никакого вклада в теплоемкость металлов.

5. Таким образом, опытные факты приводят к заключению, что всегда явления протекают так, что *эффективный вклад в теплоемкость вносят не все, а только некоторые степени свободы*. При понижении температуры некоторые степени свободы становятся малоэффективными и, наконец, совсем выпадают из игры. Про такие степени свободы говорят, что они «заморожены». Наоборот, при повышении температуры начинают проявляться все новые и новые степени свободы, которые ранее были либо малоэффективны, либо совсем заморожены. Это значит, что классический закон равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы не справедлив и требует уточнения. Парадоксально, что успехи самой классической теории связаны с тем, что она в применении к конкретным системам фактически отказывалась от этого закона. Она исключала некоторые степени свободы путем наложения на систему идеально жестких связей. Фактически это эквивалентно тому, что такие степени свободы считаются замороженными.

6. Трудности такого рода были преодолены после того, как теория теплоемкости была построена на *квантовой основе*. Не вдаваясь в детали, ограничимся здесь немногими качественными указаниями. В § 58 уже говорилось, что внутренняя энергия атомных систем может принимать лишь *дискретные значения*. Приведем в качестве примера гармонический осциллятор, т. е. частицу, которая по классическим представлениям может совершать гармонические колебания под действием квазиупругой силы — силы, пропорциональной отклонению частицы из положения равновесия. Двухатомная молекула, когда речь идет о малых колебаниях ее атомов относительно друг друга, может рассматриваться как гармонический осциллятор. Как доказывается в квантовой механике, возможные значения колебательной энергии такой системы представляются формулой

$$\varepsilon_n = (n + 1/2) h\nu, \quad (69.1)$$

где ν — частота осциллятора, n — целое число, которое может принимать значения 1, 2, 3, ..., h — универсальная постоянная, называемая постоянной Планка. По современным данным

$$\begin{aligned} h &= (6,626186 \pm 0,000057) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = \\ &= (6,626186 \pm 0,000057) \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}. \end{aligned}$$

Таким образом, энергетический спектр гармонического осциллятора состоит из бесконечного множества равноотстоящих уровней. Расстояние между соседними уровнями равно $h\nu$. Самому низкому уровню соответствует энергия $\varepsilon_0 = 1/2 h\nu$. Она называется *нулевой энергией*. Наличие нулевой энергии означает, что даже в состоянии с наименьшей энергией колебания осциллятора не прекращаются. Такие колебания называются *нулевыми*. Воздействуя на осциллятор, его можно возбудить, т. е. перевести на один из возможных более высоких уровней энергии. Ближайшим является энергетический уровень с $n = 1$ и энергией $\varepsilon_1 = 3/2 h\nu$.

7. Допустим теперь, что газ состоит из гармонических осцилляторов, например, двухатомных молекул. Предположим, что температура газа настолько низка, что $kT \ll h\nu$. Средняя энергия теплового движения молекулы порядка kT . Такой энергии недостаточно, чтобы возбудить осциллятор, т. е. перевести его с нулевого уровня на ближайший — первый — энергетический уровень. Возбуждение может происходить только при столкновениях с молекулами, энергия которых значительно больше средней. Однако таких молекул относительно мало, так что практически все осцилляторы останутся на нижнем энергетическом уровне. Эта картина сохранится при дальнейшем повышении температуры газа, пока соблюдается условие $kT \ll h\nu$. При выполнении этого условия колебательная энергия осцилляторов практически не зависит от

температуры и по этой причине не влияет на теплоемкость газа. Вот почему при условии $kT \ll h\nu$ в теории теплоемкости двухатомных газов можно не учитывать колебания атомов 1 и 2 (см. рис. 47) вдоль соединяющей их прямой. Отличие квантовой от формальной классической теории состоит здесь в том, что согласно квантовой теории должны происходить нулевые колебания, тогда как формальная классическая теория совсем исключает их, считая молекулы абсолютно жесткими. Однако это различие не может сказаться на величине теплоемкости, так как *энергия нулевых колебаний не зависит от температуры*. Моделью жесткой двухатомной молекулы в теории теплоемкости можно пользоваться лишь при соблюдении условия $kT \ll h\nu$. Если это условие не соблюдается, то классическая модель становится неприменимой. При повышении температуры, когда величина kT становится сравнимой с $h\nu$, начинает возбуждаться первый, а затем и более высокие колебательные уровни двухатомной молекулы. Температура

$$T_v = \frac{h\nu}{k} \quad (69.2)$$

называется *характеристической температурой*. При $T \gtrsim T_v$ колебания существенно влияют на теплоемкость двухатомного газа. При $T \ll T_v$ происходят только нулевые колебания, не сказывающиеся на теплоемкости. Для водорода $T_v \sim 6000$ К.

8. Совершенно аналогично влияет на теплоемкость газов и вращение молекул. Энергия вращения также квантуется. Ее возможные значения по квантовой механике определяются формулой

$$\epsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1), \quad (69.3)$$

где I — момент инерции молекулы, а l — целое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, 3, ... Расстояния между уровнями энергии не постоянны, а возрастают в арифметической прогрессии. В состоянии с наименьшей энергией $l = 0$ вращения не возбуждены. В состоянии с $l = 1$ энергия вращения равна

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 I}. \quad (69.4)$$

Если $kT \ll \epsilon_1$, то средней тепловой энергии молекулы недостаточно для возбуждения вращений. В этом случае при вычислении теплоемкости вращения можно не учитывать. В противоположном случае, когда $kT \gtrsim \epsilon_1$, возбуждается много вращательных уровней. Тогда дискретность энергетических уровней слабо сказывается на теплоемкости. Для вращений становится приближенно применимой классическая теорема о равномерном распределении кинети-

ческой энергии по степеням свободы. Характеристическая температура для вращения молекул определяется формулой

$$T_r = \frac{\epsilon_1}{k} = \frac{h^2}{4\pi^2 I k}. \quad (69.5)$$

При $T \gg T_r$ справедлива классическая теория, при $T \ll T_r$ вращения не возбуждены и не оказывают влияния на теплоемкость. Для водорода при вращении молекул вокруг осей XX и ZZ (см. рис. 47) характеристическая температура $T_r \sim 175$ К. Вращения вокруг оси XX не возбуждены из-за малости соответствующего момента инерции. По той же причине не возбуждены вращения атомов одноатомных газов.

9. Изложенные соображения применимы не только к колебаниям гармонических осцилляторов и вращениям жестких молекул, но и к любым квантовым системам. Они показывают, что *дискретность энергетических уровней не совместима с классической теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы*. Только тогда, когда средняя энергия теплового движения kT велика по сравнению с разностями между высшими энергетическими уровнями и наименьшим из них, возбуждается много энергетических уровней. При таком условии дискретность уровней становится малосущественной, и атомная система ведет себя как классическая, в которой энергия меняется непрерывно. Отсюда следует, что *чем выше температура, тем лучше оправдывается классическая теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*.

10. Мы не рассматриваем здесь квантовую теорию теплоемкости с количественной стороны. Об этом будет идти речь в гл. VI. Однако уже качественное рассмотрение показывает, что одного представления о дискретности энергетических уровней достаточно, чтобы выяснить, в каких случаях можно и в каких нельзя пользоваться классической теорией теплоемкости и ее грубыми механическими моделями. В качестве первого примера оценим молярную теплоемкость кислорода, нагретого до температуры 1000 эВ и выше. При комнатной температуре все атомы находятся в основном — низшем — состоянии, электронные уровни не возбуждены. Не возбуждены также колебания атомов в молекуле — молекула кислорода ведет себя как жесткая двухатомная молекула. При нагревании молекулы кислорода сначала диссоциируют, т. е. распадаются на два атома. Затем начинается процесс ионизации, т. е. отрыв электронов от атомов. Сначала оторвутся внешние электроны, наименее прочно связанные с атомными ядрами. При дальнейшем нагревании начнется отрыв и внутренних электронов. Для отрыва последнего электрона требуется энергия порядка 870 эВ. При температурах 1000 эВ и выше практически все электроны окажутся оторванными от атомных ядер. Вещество перейдет в состояние полностью ионизованной плазмы, состоящей из элект-

тронов и «голых» атомных ядер. Из каждого атома образуется 9 частиц: ядро и 8 электронов; из каждой молекулы — 18 частиц: два ядра и 16 электронов. Если пренебречь потенциальной энергией взаимодействия частиц, то вся внутренняя энергия сведется к кинетической энергии теплового движения электронов и атомных ядер. Средняя энергия одной частицы $\frac{3}{2}kT$, средняя энергия частиц, образовавшихся из молекулы, $18 \cdot \frac{3}{2}kT = 27kT$, внутренняя энергия одного моля $U = 27NkT = 27RT$, а молярная теплоемкость $C_V = 27R \approx 54$ кал/(К·моль).

11. В качестве второго примера возьмем вращательное броуновское движение, рассмотренное в § 65. Выясним, применима ли к такому движению классическая теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Зеркальце можно рассматривать как гармонический осциллятор с собственной частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\bar{f}}{I}}.$$

Если взять $I \sim 0,01$ г·см², то получится $\nu \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $h\nu \sim \sim 10^{-31}$ эрг, тогда как средняя энергия теплового движения $kT \sim \sim 4 \cdot 10^{-14}$ эрг. Таким образом, $\frac{h\nu}{kT} \sim 2,5 \cdot 10^{-18}$, т. е. с громадным запасом $kT \gg h\nu$. Применимость теоремы о равномерном распределении энергии здесь не вызывает сомнений.