

Квантовая теория теплоёмкости

Вопрос по выбору

Вологин В. В.

26 июня 2023 г.

Содержание

1	Введение	3
2	Цель работы	3
3	Основная часть	3
3.1	Двухатомный газ	3
3.1.1	Классическая теория	3
3.1.2	Квантовая теория	4
3.2	Твёрдое тело	7
3.2.1	Классическая теория	7
3.2.2	Квантовая теория	7
3.2.3	Опытные данные	9
4	Выводы	10
5	Используемая литература	11

1 Введение

Сравнение результатов классической теории теплоёмкости с экспериментальными данными показывает, что правильно описан только определённый круг явлений. Многие явления она не объясняет и ряд опытных фактов находится в резком противоречии с этой теорией. Например, классическая теория не даёт объяснения зависимости теплоёмкости от температуры и даёт неправильную оценку (в несколько раз) реальной теплоёмкости некоторых веществ при низких температурах. Также эта теория использует довольно непоследовательный подход к подсчёту степеней свобод. Однако все трудности такого рода были преодолены после того как теория теплоёмкости была построена на квантовой основе.

2 Цель работы

Сравнить прогнозы на теплоёмкости, даваемые классической и квантовой теориями. Сравнить эти результаты с экспериментальными данными.

3 Основная часть

Рассмотрим различия между квантовой и классической теориями теплоёмкости на примерах двухатомного газа и кристаллической решётки металла.

3.1 Двухатомный газ

Рассмотрим модель двухатомного газа, например H_2 .

3.1.1 Классическая теория

Согласно принципу равномерности энергии по степеням свободы классическая теория теплоёмкости даёт не зависящее от T зна-

чение изохорной теплоёмкости водорода равно:

$$C_v = \frac{5}{2}R$$

Здесь считается, что молекула водорода обладает 5 степенями свободы (3 пространственные и 2 вращательные степени свободы). Если подойти к расчёту количества степеней свободы более основательно и учесть, что атомы не являются материальными точками, то выяснится, что каждый из атомов водорода обладает 6 степенями свободы, а молекула — всеми 12-ю. Им соответствует средняя энергия $\frac{12}{2}kT = 6kT$. Если учесть ещё и среднюю потенциальную энергию колебаний атомов вдоль оси ($\frac{kT}{2}$), то получим, что молярная изохорная теплоёмкость водорода равна:

$$C_v = \frac{13}{2}R$$

Сравнивая эти значения с данными, полученными экспериментально, обнаружим, что значения теплоёмкости расходятся с реальными при любой стратегии подсчёта степеней свободы. Прежде всего видно, что экспериментальная теплоёмкость водорода возрастает с ростом температуры, когда классическая теория теплоёмкости предсказывает её постоянной при любой температуре.

3.1.2 Квантовая теория

Рассмотрим наконец предложенную Эйнштейном модель, иллюстрирующую включение колебательных степеней свободы по мере роста температуры. Двухатомную молекулу при не слишком больших энергиях можно рассматривать как одномерный гармонический осциллятор. Не вдаваясь в тонкости квантовой механики скажем, что энергия гармонического осциллятора с циклической частотой ω может принимать только дискретный набор значений.

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

В соответствии с распределением Гиббса вероятность того, что молекула обладает энергией ε_n равна:

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \quad (2)$$

Посчитаем стат. сумму, используя (1):

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{kT}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \quad (3)$$

Зная (2) можно найти среднюю энергию молекулы:

$$\tilde{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n w_n = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})) \right] = \frac{1}{2} \hbar\omega \cdot \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

И тогда энергия одного моля молекул составит:

$$\tilde{E} = N_A \tilde{\varepsilon}$$

И мы получим выражение для вклада в теплоёмкость одного моля молекул от 1 колебательной степени свободы:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = R \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \cdot \frac{1}{\operatorname{sh}^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

Для нахождения полной молярной теплоёмкости молекулы водорода придётся учесть ещё энергии поступательного и вращательного движения. Говоря о вращательной энергии нужно отметить, что согласно квантовой механике роторатор (наша линейная молекула) имеет серию вращательных уровней, энергия коорых задаётся формулой:

$$\varepsilon_{\text{вр}} = Bl(l + 1), \quad l = 1, 2, \dots$$

Величина B тут называется вращательной постоянной и связана с моментом инерции молекулы I соотношением

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Согласно со сказанным выше вращательные степени свободы молекулы возбуждаются если температура достаточно велика: $T \gg T_{\text{вр}}$, где характеристическая температура для вращательного движения определяется равенством

$$T_{\text{вр}} = \frac{B}{k} = \frac{\hbar^2}{2kI}$$

В противном случае $T \ll T_{\text{вр}}$ вращательные степени свободы остаются "замороженными". Посчитать числовое значение суммарной молярной теплоёмкости водорода дело не простое, однако из наших рассуждений уже понятна причина возрастания теплоёмкости водорода от температуры, которая и проявляется в экспериментах (см рис. 1). Классическая теория теплоёмкости объяснения этому явлению не даёт.

$T, \text{ К}$	$C_V, \text{ кал/((моль} \cdot \text{ К))}$	$T, \text{ К}$	$C_V, \text{ кал/((моль} \cdot \text{ К))}$
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		

рис. 1

3.2 Твёрдое тело

Рассмотрим кристаллическую структуру. Например металл. Металл состоит из положительно заряженных ионов, совершающих тепловые колебания вокруг узлов кристаллической решётки. Между ними движутся электроны, подобно "электронному газу".

3.2.1 Классическая теория

Классическая теория теплоёмкости не учитывает наличие электронного газа, считая только тепловые колебания ионов и получает достаточно близкое к правде значение:

$$C_V = 3R$$

днако если подходить к вычислению теплоёмкости более последовательно и учесть движение электронов, приняв их за материальные точки, то теплоёмкость металлов по этой теории резко возрасла бы до неправильных значений.

3.2.2 Квантовая теория

В кристалле каждый атом рассматривается как трёхмерный осциллятор, совершающий колебания с циклической частотой вокруг своего положения равновесия. Такой осциллятор обладает 3 колебательными степенями. Поэтому утроив результат, полученный для для двухатомного газа, получим теплоёмкость металла:

$$C_V = 3R \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \cdot \frac{1}{sh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

Из полученной формулы следует что при высоких температурах ($kT \gg \hbar\omega$) теплоёмкость стремится к значению $C_V = 3R$, что согласуется с законом Дюлонга-Пти. При низких же температурах

($kT \ll \hbar\omega$) теплоёмкость убывает до нуля. Сделав некоторые приближения получим что при стремлении температуры к нулю теплоёмкость убывает по следующему закону:

$$C_V = 3R \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

Такое поведение теплоёмкости в окрестности нуля температуры имеет следующее физическое объяснение: Всему виной дискретность энергетических уровней осциллятора. Просто при высоких температурах ($kT \gg \hbar\omega$) дискретность не проявляется, поскольку в диапазон значений энергии $\sim kT$ попадает большое количество энергетических уровней осциллятора (рис 2а). Поэтому система и ведёт себя как классическая. А при низких температурах kT становится сравнимо с $\hbar\omega$, а после и вовсе становится меньше расстояния между энергетическими уровнями (рис 2б). В результате лишь малая часть молекул $\sim \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})$.

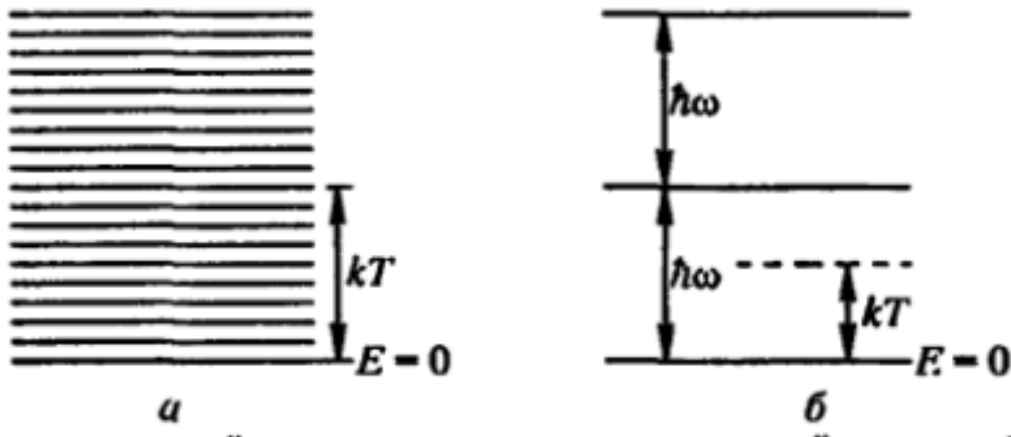


рис. 2

Следует подчеркнуть что в области низких температур модель Эйнштейна передаёт поведение теплоёмкости лишь качественно. Более точной в этом случае является модель Дебая, учитывающая тот факт, что вследствие взаимодействия атомов существуют различные

частоты колебаний кристаллической решётки. согласно этой модели при низких температурах теплоёмкость убывает по закону $C_V = \alpha T^3$, где $\alpha = \text{const}$. В модели теплоёмкости Эйнштейна величину $T_{\text{кол}} = \frac{\hbar \omega}{k}$ называют характеристической температурой, определяющей условие возбуждения колебательных степеней свободы: при $T \gg T_{\text{кол}}$ колебательные степени свободы активны, а при $T \ll T_{\text{кол}}$ эти степени свободы "заморожены". В соответствии со сказанным выше для газов в типичных ситуациях $T_{\text{вр}} \sim 10^2 \text{ K}$, $T_{\text{кол}} \sim 10^3 \text{ K}$. Для твёрдого тела характеристическая температура $T_{\text{кол}}$ определяет условия возбуждения колебательных степеней свободы и называется температурой Дебая, а её значение обычно принадлежит интервалу от 10^2 K до 10^3 K .

3.2.3 Опытные данные

Опытные данные для зависимости молярной изохорной теплоёмкости меди от температуры (рис. 3):

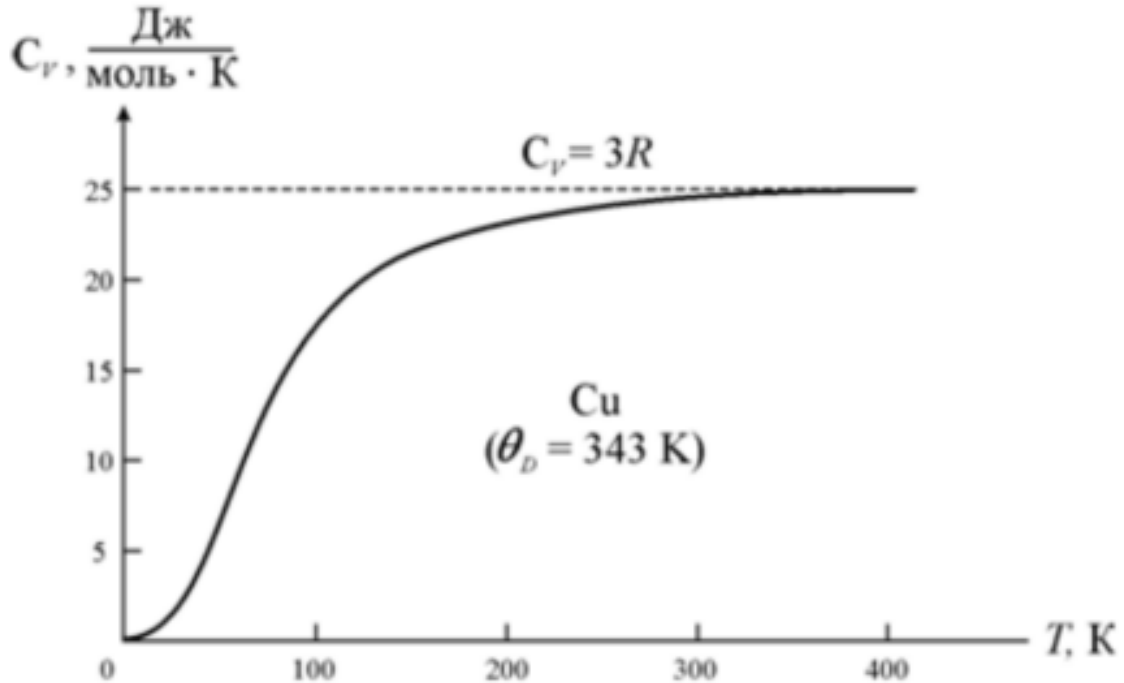


рис. 3

Как видно на больших температурах правильную оценку теплоёмкости $\sim 3R$ дают и классическая и квантовая теории теплоёмкости. Главное отличие классической теории от реальности проявляется при низких температурах, когда теплоёмкость металла убывает до 0, как и предсказывала теория Эйнштейна.

4 Выводы

Сравнив классическую теорию теплоёмкости с квантовой теорией Эйнштейна и приложив эти данные к реальным значениям теплоёмкостей можно прийти к выводу, что классическая теория теплоёмкости достаточно точно оценивает значения теплоёмкости в средних и высоких диапазонах температур, когда все степени свободы вещества разморожены, но не применима к низким температурам, на которых теплоёмкость вещества активно возрастает. Квантовая же теория не

имеет такого недостатка и точно оценивает поведения теплоёмкости при температурах близких к 0, однако расчёт теплоёмкостей по этой теории намного сложнее.

5 Используемая литература

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц "Статистическая физика. Часть 1"
2. Н.А.Кириченко "Термодинамика, статистическая и молекулярная физика"
3. Д.В.Сивухин "Общий курс физики. термодинамика и молекулярная физика"
4. В. А. Гуртов Р. Н. Осауленко "Физика твёрдого тела для инженеров"