т. е. пропорционален квадрату температуры. В теплоемкости он приводит к поправке, пропорциональной первой степени температуры[1]). Подчеркнем, что разложение, о котором здесь идет речь, есть по существу разложение по степеням всегда малого отношения T/ε_0, а, конечно, не по степеням отношения $T/\hbar\overline{\omega}$, которое в данном случае велико.

Задачи

1. Определить максимальную работу, которую можно получить от двух одинаковых твердых тел (с температурами T_1 и T_2) при выравнивании их температур.

Решение аналогично решению задачи 12 § 43. Находим

$$|R|_{\max}=Nc\left(\sqrt{T_1}-\sqrt{T_2}\right)^2.$$

2. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью твердого тела при охлаждении его от температуры T до температуры среды T_0 (при неизменном объеме).

Решение. По формуле (20,3) найдем

$$|R|_{\max}=Nc\,(T-T_0)+NcT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

§ 66. Интерполяционная формула Дебая

Таким образом, в обоих предельных случаях — низких и высоких температур — оказывается возможным произвести достаточно полное вычисление термодинамических величин твердого тела. В промежуточной же области температур такое вычисление в общем виде невозможно, так как сумма по частотам в (64,1) существенно зависит от конкретного распределения частот по всему спектру колебаний данного тела.

Вследствие этого представляет интерес построение единой интерполяционной формулы, которая давала бы правильные значения термодинамических величин в обоих предельных случаях. Решение задачи об отыскании такой формулы, разумеется, неоднозначно. Однако следует ожидать, что разумным образом построенная интерполяционная формула будет, по крайней мере качественно, правильно описывать поведение тела и во всей промежуточной области.

Вид термодинамических величин твердого тела при низких температурах определяется распределением (64,4) частот в спектре колебаний. При высоких же температурах существенно, что возбуждены все $3N\nu$ колебаний. Поэтому для построения искомой интерполяционной формулы естественно исходить из модели, в которой на всем протяжении спектра колебаний частоты распреде-

---

[1]) Эта поправка обычно отрицательна, чему соответствует $A > 0$ в (65,11).

лены по закону (64,4) (который в действительности справедлив лишь для малых частот), причем спектр, начинаясь от $\omega=0$, обрывается при некоторой конечной частоте $\omega=\omega_m$; последняя определяется условием равенства полного числа колебаний правильному значению $3N\nu$:

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int\limits_0^{\omega_m}\omega^2 d\omega=\frac{V\omega_m^3}{2\pi^2\bar{u}^3}=3N\nu,$$

откуда

$$\omega_m=\bar{u}\left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V}\right)^{1/3}. \tag{66,1}$$

Таким образом, распределение частот в рассматриваемой модели дается формулой

$$9N\nu\frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3} \qquad (\omega\leqslant\omega_m) \tag{66,2}$$

для числа колебаний с частотами в интервале $d\omega$ (мы выразили $\bar{u}$ через ω_m).

Переходя в (64,1) от суммы к интегралу, получим теперь

$$F=N\varepsilon_0+T\frac{9N\nu}{\omega_m^3}\int\limits_0^{\omega_m}\omega^2\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right)d\omega.$$

Введем так называемую *дебаевскую* или *характеристическую температуру тела* Θ, определив ее как

$$\Theta=\hbar\omega_m \tag{66,3}$$

(Θ есть, разумеется, функция плотности тела). Тогда

$$F=N\varepsilon_0+9N\nu T\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int\limits_0^{\Theta/T}z^2\ln\left(1-e^{-z}\right)dz. \tag{66,4}$$

Интегрируя по частям и вводя *функцию Дебая*

$$D(x)=\frac{3}{x^3}\int\limits_0^x\frac{z^3\,dz}{e^z-1}, \tag{66,5}$$

можно переписать эту формулу в виде

$$F=N\varepsilon_0+N\nu T\left[3\ln\left(1-e^{-\Theta/T}\right)-D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]. \tag{66,6}$$

Для энергии $E=F-T\dfrac{\partial F}{\partial T}$ получим отсюда

$$E=N\varepsilon_0+3N\nu TD\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{66,7}$$

и для теплоемкости

$$C = 3N\nu\left\{D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T}D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right\}. \qquad (66,8)$$

На рис. 8 дан график зависимости $C/3N\nu$ от T/Θ.

Формулы (66, 6—8) и представляют собой искомые интерполяционные формулы для термодинамических величин твердого тела (*P. Debye*, 1912).

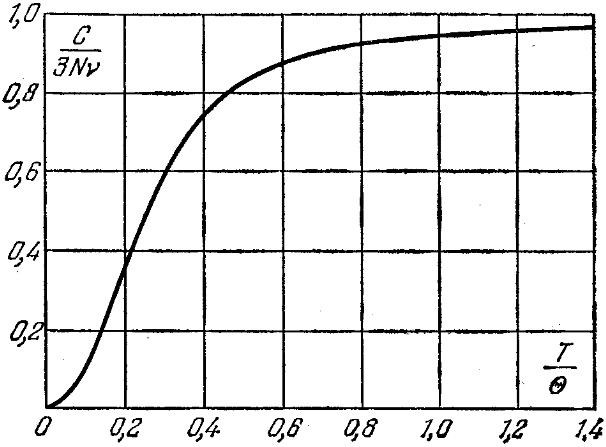

Рис. 8.

Легко видеть, что в обоих предельных случаях эти формулы действительно дают правильные результаты. При $T \ll \Theta$ (низкие температуры) аргумент функции Дебая Θ/T велик. В первом приближении можно заменить x на ∞ в верхнем пределе интеграла в определении (66,5) функции $D(x)$; получающийся определенный интеграл равен $\pi^4/15$, так что[1])

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3} \qquad (x \gg 1).$$

Подставляя это в (66,8), получим

$$C = \frac{12N\nu\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \qquad (66,9)$$

---

[1]) Заменив интеграл $\int\limits_0^x$ на $\int\limits_0^\infty - \int\limits_x^\infty$, разлагая $(e^z-1)^{-1}$ в подынтегральном выражении второго интеграла по степеням e^{-z} и интегрируя почленно, найдем, что при $x \gg 1$

$$D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3} - 3e^{-x}\left\{1 + O\left(\frac{1}{x}\right)\right\}.$$

Приведенное в тексте значение справедливо, следовательно, с точностью до экспоненциально малых членов.

что совпадает с (64,9). При высоких же температурах ($T \gg \Theta$) аргумент функции Дебая мал; при $x \ll 1$ в первом приближении $D(x) \approx 1$[1]), и из (66,8) имеем: $C = 3N\nu$, снова в полном согласии с ранее полученным результатом (65.5)[2]).

Полезно указать, что фактический ход функции $D(x)$ приводит к тому, что критерием применимости предельных законов для теплоемкости является относительная величина T и $\Theta/4$: теплоемкость можно считать постоянной при $T \gg \Theta/4$ и пропорциональной T^3 при $T \ll \Theta/4$[3]).

Согласно формуле Дебая теплоемкость есть некоторая универсальная функция отношения Θ/T. Другими словами, согласно этой формуле должны быть одинаковыми теплоемкости различных тел, находящихся, как говорят, в *соответственных состояниях*, т. е. обладающих одинаковыми Θ/T.

Формула Дебая хорошо (в той степени, в которой этого вообще можно требовать от интерполяционной формулы) передает ход теплоемкости с температурой лишь у ряда тел с простыми кристаллическими решетками — у большинства элементов и у ряда простых соединений (например, галоидных солей). К телам с более сложной структурой она фактически неприменима; это вполне естественно, поскольку у таких тел спектр колебаний чрезвычайно сложен.

§ 67. Тепловое расширение твердых тел

Член, пропорциональный T^4, в свободной энергии (64.6) при низких температурах можно рассматривать как малую добавку к $F_0 = N\varepsilon_0(V/N)$. С другой стороны, малая поправка к свободной энергии (при заданных V и T) равна малой поправке (при заданных P и T) к термодинамическому потенциалу Φ (см. (15,12)). Поэтому можно сразу написать:

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V_0(P)}{30(\hbar \bar{u})^3}. \qquad (67,1)$$

---

[1]) При $x \ll 1$ прямое разложение подынтегрального выражения по степеням x и почленное интегрирование дают

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \ldots$$

[2]) С точностью до следующего члена разложения теплоемкость при высоких температурах дается формулой

$$C = 3N\nu\left\{1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\right\}.$$

[3]) Укажем для примера значения Θ для ряда веществ, полученные из данных об их теплоемкости: Pb: 90°, Ag: 210°, Al: 400°, KBr: 180°, NaCl: 280°; в особенности велико Θ у алмаза: ~2000°.