

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:

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

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

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

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: Рb: 90°, Ag: 210°, Al: 400°, КВг: 180°, NaCl: 280°; в особенности велико Θ у алмаза: $\sim 2000^\circ$.

Здесь $\Phi_0(P)$ есть не зависящая от температуры часть термодинамического потенциала, $V_0(P)$ — объем, выраженный как функция от давления с помощью $P = -\partial F_0/\partial V = -N d\epsilon_0/dV$, а $\bar{u} = \bar{u}(P)$ — средняя скорость звука, выраженная через давление с помощью того же соотношения. Зависимость объема тела от температуры определяется посредством $V = \partial\Phi/\partial P$:

$$V = V_0(P) - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{u}^3} \right). \quad (67,2)$$

Коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{2\pi^2 T^3}{15\hbar^3 V_0} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{u}^3} \right). \quad (67,3)$$

Мы видим, что при низких температурах он пропорционален кубу температуры. Это обстоятельство, впрочем, заранее очевидно из теоремы Нернста (§ 23) и закона T^3 для теплоемкости.

Аналогично при высоких температурах рассматриваем второй и третий члены в (65,6) как малую добавку к первому (для того чтобы тело было твердым, во всяком случае должно быть $T \ll \epsilon_0$) и получаем

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT \ln T + NcT \ln \hbar \bar{\omega}(P). \quad (67,4)$$

Отсюда

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \quad (67,5)$$

Коэффициент теплового расширения есть

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0 \bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \quad (67,6)$$

Он оказывается не зависящим от температуры.

При увеличении давления атомы в твердом теле сближаются, амплитуда их колебаний (при том же значении энергии) уменьшается; другими словами, увеличивается частота. Поэтому $d\bar{\omega}/dP > 0$, так что и $\alpha > 0$, т. е. твердые тела с увеличением температуры расширяются. Аналогичные рассуждения показывают, что коэффициент α из формулы (67,3) также положителен.

Наконец, воспользуемся указанным в конце предыдущего параграфа законом соответственных состояний. Утверждение, что теплоемкость есть функция только от отношения T/Θ , эквивалентно утверждению, что, например, термодинамический потенциал есть функция вида

$$\Phi = \Phi_0(P) + \Theta f \left(\frac{T}{\Theta} \right). \quad (67,7)$$

При этом объем

$$V = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP} \left(f - \frac{T}{\Theta} f' \right),$$

а коэффициент теплового расширения

$$\alpha = - \frac{T}{V_0 \Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

Аналогичным образом находим тепловую функцию $W = \Phi - T \partial \Phi / \partial T$ и теплоемкость $C = \partial W / \partial T$:

$$C = - \frac{T}{\Theta} f''.$$

Сравнивая оба выражения (для C и для α), получим следующее соотношение:

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP}. \quad (67,8)$$

Таким образом, в пределах применимости закона соответственных состояний отношение коэффициента теплового расширения к теплоемкости твердого тела не зависит от температуры (*закон Грюнейзена*).

Мы уже упоминали выше, что в твердых телах разница между теплоемкостями C_p и C_v весьма незначительна. В области низких температур это есть общее следствие теоремы Нернста, относящееся ко всем вообще телам. В области высоких температур, находим, воспользовавшись термодинамическим соотношением (16,9),

$$C_p - C_v = - T \alpha^2 V_0^2 \left| \frac{dV_0}{dP} \right|,$$

где $\alpha = \alpha(P)$ — коэффициент теплового расширения (67,6). Мы видим, что разность $C_p - C_v$ пропорциональна T ; это по существу означает, что ее разложение по степеням T/ϵ_0 начинается с члена первого порядка, между тем как разложение самой теплоемкости начинается с нулевого (постоянного) члена. Отсюда следует, что и при высоких температурах у твердых тел $C_p - C_v \ll C$.

§ 68. Сильно анизотропные кристаллы

В конце § 66 было отмечено, что формула Дебая фактически неприменима к кристаллам сложной структуры. Сюда относятся, в частности, сильно анизотропные кристаллические структуры «слоистого» и «цепочечного» типов. Первые можно описать как состоящие из параллельных слоев атомов, причем энергия взаимодействия атомов внутри каждого слоя велика по сравнению с энергией связи соседних слоев. Аналогичным образом цепочечные