

Нетрудно видеть, что для температур, значительно превосходящих характеристическую температуру, приведенные формулы упрощаются и приобретают вид

$$U = E_0 + 3RT, \quad C_v = 3R,$$

$$S = 3R \ln \frac{T}{\Theta} + 4R, \quad F = E_0 - RT - 3RT \ln \frac{T}{\Theta}.$$

Вычисление термодинамических величин по формулам Дебая при низких (но не очень небольших) температурах требует немалого труда. Однако по формулам Дебая, так же как и по формулам Эйнштейна, составлена таблица, которая сводит вычисление к простейшим операциям. Эта таблица воспроизведена в конце главы (табл. 5). В ней в первой колонке указаны значения «приведенной температуры» (отношение абсолютной температуры к характеристической температуре); в остальных колонках даны значения теплоемкости, энтропии и отношение свободной энергии к температуре, взятое с обратным знаком.

5.14. Обсуждение дебаевской теории твердых тел

Дебаевская теория объяснила температурный ход теплоемкости многих одноатомных тел — алюминия, серебра, меди, цинка, кальция и т. д. Из многоатомных тел только небольшая часть тел, кристаллизующихся в простейших решетках (KBr, KCl, NaCl и т. д.), приближенно удовлетворяет функциям Дебая. Теория Дебая в небольших интервалах температуры дает для теплоемкости и энтропии хорошее согласие с опытом (совпадение в пределах 1%). Однако если мы захотим проследить теплоемкость даже хотя бы одноатомного металла от самых низких до комнатных температур, то оказывается, что для пользования формулами Дебая приходится характеризическую температуру Θ , фигурирующую в этих формулах и представляющую собой константу, считать величиной переменной. Характеристические температуры, будучи рассчитаны по закону кубов, имеют одно значение в области температур, близких к абсолютному нулю (10—40° K), а при температурах 150—250° K характеристическим температурам приходится приписывать несколько иные значения, которые для многих металлов отличаются от вычисленных по закону кубов на 5, 10 и даже 15%. Таким образом, для согласования теории с опытом приходится делать некоторую «подгонку» дебаевских формул.

Для вычисления характеристических температур Θ из констант упругости, из частоты остаточных лучей, из молекулярного объема и коэффициента расширения было предложено разными авторами довольно много (около 16) формул, более или менее удачно обоснованных. Однако теоретические значения характеристических температур, полученные по этим формулам, всегда расходятся с теми значениями, которые приходится брать для удовлетворительного согласования теории с опытом. Это отчасти объясняется, во-первых, вероятно, тем, что твердое тело является анизотропным и поэтому нужно было бы учитывать анизотропность тех физических констант, из которых желают вычислить характеристическую температуру; но учет анизотропности дело сложное и к тому же вряд ли он может дать благоприятные результаты, поскольку в действительности всякое твердое тело, с которым мы оперируем в лаборатории, представляет собой конгломерат мельчайших зерен неправильной формы и различной величины. Во-вторых, существенно, что характеристическая температура может быть выражена через модуль упругости; она пропорциональна корню квадратному из модуля упругости на удельный объем в степени 1/6, в связи с этим Θ , строго говоря, является не константой, но слабой функцией температуры, отражающей температурное изменение модуля упругости.

Игнорирование зависимости Θ от T приводит к неточности при выводе формул для теплоемкости (5.37) и (5.45). Действительно, при определении C_v дифференцирование как функции Эйнштейна, так и функции Дебая всегда производят при неизменности характеристической частоты (или, что то же, при неизменности характеристической температуры). Но из выражения

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\Theta dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_T d\Theta$$

следует, что

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_T \left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_v.$$

Если мы не учитываем второго члена этой формулы, то допускаем принципиальную неточность, которая хотя и не велика, но тем не менее может оказаться и не столь малой, чтобы можно было всегда этой неточностью пренебрегать.

При использовании и при попытках дальнейшего развития теории Дебая в особенности важно учитывать следующее. Дело в том, что в твердых телах, имеющих не атомную, а молекулярную структуру, в узлах кристаллической решетки находятся не отдельные атомы или ионы металла, а группы атомов. Например, решетка CaCO_3 построена из ионов Ca и ионов CO_3 . При повышении температуры наряду с колебаниями частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, возникают колебания ядер атомов внутри каждой группы атомов. Так, например, для решетки CaCO_3 с повышением температуры возникают колебания ядер атомов углерода и кислорода в группе CO_3 . Постепенное нарастание энергии этих колебаний приводит к увеличению внутренней энергии и отражается на значении теплоемкости и энтропии. В связи с этим Эйкен предложил, и это сделалось общепринятым, выражать термодинамические величины твердого тела совокупностью функций Дебая для частиц, расположенных в узлах кристаллических решеток, и функций Эйнштейна для внутримолекулярных вибраций в группах (например, в группах CO_3).

Однако дело сильно усложняется в случае тел химически сложного строения, где внутри каждой многоатомной группы, расположенной в узле кристаллической решетки, могут происходить многие колебания ядер атомов, составляющих эту группу, друг относительно друга. В этих случаях для точного учета постепенного температурного возбуждения вибраций ядер атомов к теориям Дебая и Эйнштейна оказывается необходимым присоединить те методы расчета, которые в настоящее время применяют в статистике многоатомных газов.

В связи с обзором статистических основ термодинамики твердых тел уместно отметить одно интересное обстоятельство, указанное Планком. Оно касается вопроса о приложимости формул Дебая в области сверхнизких температур. Как известно, закон кубов Дебая удовлетворительно передает ход теплоемкости при температурах 30, 20, 10 и даже меньше градусов Кельвина. Планк ставит вопрос, справедлив ли этот закон для предельно низких температур, и указывает, что как закон кубов, так и все вообще формулы, полученные переходом от суммирования к интегрированию, могут считаться справедливыми только для таких температур, которые значительно превышают характеристическую температуру тела, деленную на кубический корень из числа частиц:

$$T \gg \frac{\Theta}{\sqrt[3]{N}}. \quad (5.49)$$

Таким образом, область применимости дебаевских формул при низких температурах неодинакова для тел различной величины: предельная темпе-

ратура тем более мала, чем больше размер тела. Например, для 1 мг серебра предельной температурой является 10^{-40} К; ниже этой температуры недопустимо пользоваться законом кубов Дебая. Дело в том, что переход от суммы, которую должна рассматривать статистика, к интегралу возможен только в том случае, когда два члена суммы достаточно близки друг к другу; близость их нарушается, когда не соблюдено указанное Планком неравенство. Планк подчеркивает, что и в области сверхнизких температур (тысячные доли градуса шкалы Кельвина) статистические формулы (в виде сумм без замены интегралом) остаются справедливыми, но из них с очевидностью следует, что в области этих сверхнизких температур энергия, энтропия и свободная энергия тела уже не пропорциональны числу частиц, а существенно зависят от размеров тела.

КВАНТОВАЯ И КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИИ ГАЗОВ

5.15. Расчленение энергии и энтропии газов на составляющие

Вычисление энтропии и других термодинамических функций является для газов значительно более сложным, чем для твердых тел. Это объясняется прежде всего тем, что в теории твердых тел часто бывает можно ограничиться учетом одной только энергии колебаний, тогда как в теории газов (даже идеальных газов, когда мы пренебрегаем взаимодействием частиц) приходится учитывать по меньшей мере четыре вида энергии: 1) энергию поступательного движения молекул (поступательное движение имеет три степени свободы); 2) энергию вращения молекулы (ротационную энергию); здесь число степеней свободы зависит от формы молекулы: для шарообразных атомом можно игнорировать эту часть энергии; гантельные молекулы имеют две степени свободы вращения; молекулы несимметричной формы обладают тремя степенями свободы соответственно трем осям вращения; 3) энергию колебания ядер атомов друг относительно друга (вибрационную энергию); 4) энергию электронную, т. е. энергию состояния электронной оболочки молекулы. Конечно, учет электронной энергии молекул важен только при тех достаточно высоких температурах, когда имеет место оптическое возбуждение молекул.

В основу расчета энтропии газов кладется следующее положение. Предполагается, что термодинамическая вероятность состояния газа складывается из трех множителей: первый множитель характеризует состояние поступательного движения, второй — состояние колебательного и вращательного движений и третий множитель — состояние электронной оболочки:

$$W_{\text{т}} = W_{\text{поступ}} \cdot W_{\text{вращ. кол}} \cdot W_{\text{эл.}}$$

Известно, что вероятность какой-либо совокупности событий представляется произведением вероятностей отдельных событий, когда эти события независимы. Это — *теорема умножения вероятностей*.

Таким образом, в основе вычисления энтропии газов лежит идея, что состояние газа в смысле поступательного движения молекул можно считать независимым от его состояния в смысле вращения молекул и колебаний ядер внутри молекул, а также от его состояния в смысле уровней электронных оболочек молекул. Вероятно, это не в полной мере справедливо, однако иного пути справиться с теми сложными задачами, которые возникают перед нами, мы пока не имеем. Приходится это положение принимать как гипотезу, результаты которой, нужно сказать, неплохо оправдываются. Важно отметить, что состояния вращения молекул и колебаний ядер невозможно вполне расчленить друг от друга; поэтому, строго говоря, нельзя представить термодинамическую вероятность как произведение четырех в достаточной мере