

## ГЛАВА 5

# МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Мы достигли больших успехов в объяснении свойств макроскопических систем на основе атомных представлений. При этом оказалось необходимым ввести несколько параметров (таких, как теплота, абсолютная температура, энтропия), весьма удобных для описания макроскопических свойств систем, состоящих из многих частиц. Все эти параметры возникли из микроскопических представлений, но их экспериментальное определение требует измерений, производимых в макроскопических масштабах. Поэтому любое сравнение развитой нами в предыдущих главах теории с опытом может быть сделано лишь с помощью таких макроскопических измерений. Это верно как для тех случаев, когда предсказания теории касаются связи между чисто макроскопическими величинами, так и для случаев, когда теория дает связь между макроскопическими и атомными характеристиками вещества. Любая физическая теория указывает на некоторые существенно важные величины, которые должны быть измерены, и дает способы, которыми эти измерения могут быть выполнены. В этой главе мы обратим внимание именно на такие аспекты изучаемой нами теории. Другими словами, мы должны будем перекинуть мост между абстрактными и общими атомно-статистическими идеями и весьма конкретными макроскопическими наблюдениями.

## 5.1. Определение абсолютной температуры

Абсолютная температура входит во все предсказания теории и является, таким образом, весьма важным параметром. Поэтому нужно понять, какими методами можно выполнить реальные измерения абсолютной температуры системы. В принципе методы измерения абсолютной температуры могут быть основаны на *любом*, следующем из теории, соотношении, в которое входит величина  $\beta$  или  $T$ . Например, формула (4.65) дает предсказываемую теорией зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  парамагнитного вещества от

его абсолютной температуры  $T$ , и следовательно, измерение магнитной восприимчивости некоторого парамагнитного вещества могло бы быть, в принципе, методом измерения абсолютной температуры. Другим предсказанием теории, в которое входит абсолютная температура, является уравнение состояния (4. 91) идеального газа. Поэтому газ, достаточно разреженный, чтобы считаться идеальным, также можно использовать для измерения абсолютной температуры.

Этот последний метод действительно очень удобен и используется во многих случаях. Мы рассмотрим, как его можно практически осуществить. Поместим небольшое количество газа в колбу и примем меры, необходимые для того, чтобы объем сосуда оставался постоянным, независимо от давления наполняющего сосуд газа \*). Такая система образует газовый термометр постоянного объема, схема которого приведена на рис. 4.4. Его термометрическим параметром является среднее давление  $\bar{p}$  газа. Предположим, что нам известен фиксированный объем колбы термометра и число заключенных в ней молей газа (это значит, что мы знаем и число молекул газа). В этом случае с помощью уравнения состояния (4.91) измерение  $\bar{p}$  дает величину  $kT$  или  $\beta$  для нашего газа (а значит, и для любой системы, с которой газовый термометр находится в тепловом равновесии).

Принципиально вопрос об измерении величины  $\beta$ , являющейся абсолютным температурным параметром, исчерпывается сделанными замечаниями. Дальше в этом параграфе мы рассмотрим некоторые часто используемые величины, введенные в физику с помощью соглашений. Если мы пишем температурный параметр  $\beta$  в виде  $\beta^{-1} = kT$  и хотим из этого равенства получить значение самой абсолютной температуры  $T$ , то мы должны выбрать определенное значение постоянной  $k$ . Этот выбор осуществлен международным соглашением и основан на том, что экспериментально легче сравнить две абсолютные температуры, чем непосредственно измерить величину  $\beta$  или  $kT$ . Чтобы выполнить такое сравнение температур, нужно выбрать некоторую стандартную систему, находящуюся в определенном стан-

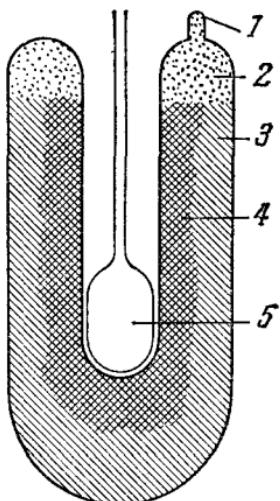


Рис. 5.1. Схема прибора, в котором тройная точка воды используется для калибровки термометра. Вначале вместо термометра в прибор вводится охлаждающая смесь [например, ацетон с «сухим льдом», т. е. твердой углекислотой ( $\text{CO}_2$ )], с тем чтобы часть воды в сосуде превратить в лед. После удаления охлаждающей смеси вводят термометр и ждут, пока наступит состояние теплового равновесия. 1 — отпайка, 2 — водяной пар, 3 — вода, 4 — лед, 5 — баллон термометра.

\*) Количество газа в колбе термометра должно быть настолько малым, чтобы газ был достаточно разрежен и мог считаться идеальным. Выполнение этого условия можно проверить экспериментально, если измерить абсолютную температуру с помощью колбы, содержащей еще меньшее количество газа. Результаты, полученные обоими термометрами, должны совпадать.

дартном макросостоянии, и приписать ей некоторое значение абсолютной температуры  $T$ . По международному соглашению за такую стандартную систему принимают чистую воду, а стандартным макросостоянием является макросостояние, в котором твердая, жидкая и газообразная формы воды (т. е. лед, вода и водяной пар) могут находиться в равновесии друг с другом. (Это макросостояние называется *тройной точкой воды*.) Такой выбор стандарта температуры удобен тем, что существует лишь одно-единственное значение давления и температуры, при которых три формы воды могут существовать, находясь в равновесии. Опыт показывает, что температура такой системы не зависит от относительных количеств находящихся в равновесии газа, жидкости и льда. Поэтому тройная точка является легко воспроизводимым стандартом температуры. По интернациональному соглашению, принятому в 1954 г., абсолютная температура воды в тройной точке считается равной *точно*

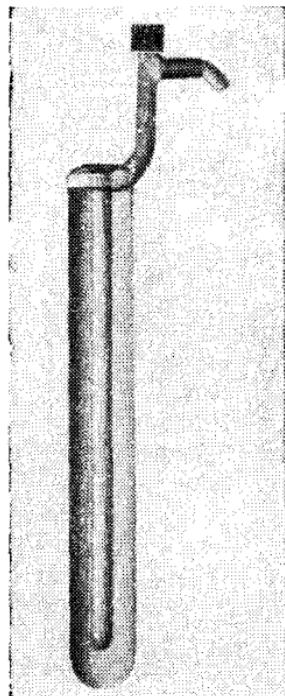


Рис. 5.2 Фотография типичной ячейки для получения тройной точки воды, используемой в Национальном Бюро стандартов.

$T_1 = 273,16$ . (1)

Такой странный выбор числа связан с желанием получить возможно лучшее согласие между современной шкалой абсолютной температуры и менее точными значениями стандартных температур, установленных старым и более сложным соглашением.

Теперь численное значение абсолютной температуры любой системы можно получить сравнением с температурой  $T_1$  воды в ее тройной точке. Численное значение температуры, полученное в результате

выбора стандартной температуры (1), называется температурой в *градусах Кельвина*, или просто *градусами Кельвина*, и обычно обозначается символом  $^{\circ}\text{K}$ . (В дальнейшем, употребляя термин «градусы», мы всегда будем иметь в виду *градусы Кельвина*.) Выбор стандартной температуры не только позволяет нам установить *температурную шкалу Кельвина*, но и дает возможность фиксировать значение коэффициента  $k$ . Действительно, если у нас есть какое-нибудь устройство (например, газовый термометр) для определения величины  $\beta$  или  $kT$ , то, определив эти величины в тройной точке воды, где  $T=T_1$ , мы немедленно получим значение  $k$ . Величина  $\beta^{-1}=kT$  означает энергию, которую можно измерять в эргах, поэтому величина  $k$  должна быть выражена в единицах  $\text{эр}/\text{градус}$ .

Покажем теперь, как применить эти соглашения к измерению абсолютной температуры с помощью идеального газового термометра

постоянного объема. Из уравнения состояния (4.91) следует, что измеренное таким термометром давление газа  $\bar{p}$  прямо пропорционально его абсолютной температуре. Таким образом, газовый термометр позволяет заменить измерение *отношения* абсолютных температур измерением отношения давлений. Действительно, пусть термометр находится в тепловом контакте с некоторой системой  $A$ . Обозначим среднее давление газа в термометре, после установления равновесия, через  $\bar{p}_A$ . Если же термометр будет приведен в контакт с другой системой  $B$ , то в равновесии среднее давление в нем будет  $\bar{p}_B$  \*). Из уравнения состояния (4.91) следует, что отношение абсолютных температур  $T_A$  и  $T_B$  равно отношению давлений  $\bar{p}_A$  и  $\bar{p}_B$ :

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B}. \quad (2)$$

Допустим, в частности, что система  $B$  является водой в ее тройной точке (так что  $T_B = T_t$ ) и что термометр в этом случае показывает давление  $\bar{p}_t$ . Используя соглашение (1), мы получаем, что абсолютная температура системы  $A$  равна

$$T_A = 273,16 \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_t} \text{ градусов Кельвина.} \quad (3)$$

Таким образом, измеряя давление газового термометра постоянного объема, можно определить абсолютную температуру любой системы. Этот метод измерения абсолютной температуры весьма удобен, если только температуры не настолько малы или велики, что использование газового термометра невозможно.

Установив с помощью соглашения (1) шкалу абсолютной температуры, мы можем воспользоваться уравнением состояния идеального газа для определения численного значения постоянной  $k$  (или, что эквивалентно, постоянной  $R \equiv N_a k$ , где  $N_a$  — число Авогадро). Для этого достаточно измерить объем  $V$  (в  $\text{см}^3$ ) и давление  $p$  (в  $\text{дин}/\text{см}^2$ ) для  $v$  молей идеального газа, находящегося при температуре тройной точки  $T_t = 273,16^\circ \text{К}$ . Эти данные позволяют, с помощью уравнения (4.93), вычислить  $R$ . Тщательные измерения такого рода дают следующее значение газовой постоянной \*\*):

$$R = (8,31434 \pm 0,00035) \text{ дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1} \quad (4)$$

\*) Мы предполагаем, что газовый термометр настолько мал по сравнению с системами  $A$  и  $B$ , что изменением температуры этих систем после приведения их в тепловой контакт с термометром можно пренебречь.

\*\*) Выраженная в калориях величина  $R$  равна

$$R = (1,98717 \pm 0,00008) \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}.$$

Все приведенные ошибки отвечают одному стандартному отклонению.

(1 дж  $\equiv 10^7$  эрг). Зная число Авогадро \*)

$$N_a = (6,02252 \pm 0,00009) \cdot 10^{23} \text{ молекул} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (5)$$

мы можем на основании определения  $R \equiv N_a k$  получить значение постоянной  $k$ :

$$k = (1,38054 \pm 0,00006) \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}. \quad (6)$$

Как мы указывали, величина  $k$  называется *постоянной Больцмана* \*\*).

В кельвиновской температурной шкале энергия в 1 эв отвечает такой энергии  $kT$ , когда  $T \approx 11\,600$  °К. Комнатная температура близка к 295 °К, и ей соответствует, таким образом, энергия  $kT \approx (1/40)$  эв. Таков порядок средней кинетической энергии газовой молекулы при комнатной температуре.

Иногда применяют другую температурную шкалу, называемую *шкалой Цельсия*. Температура  $\theta_C$ , измеренная в шкале Цельсия, следующим образом связана с абсолютной температурой Кельвина:

$$\theta_C = (T - 273,15) \text{ градусов Цельсия} \quad (7)$$

(обозначение: °С). В этой шкале температуры замерзания и кипения воды, находящейся при атмосферном давлении, равны соответственно 0 °С и 100 °С \*\*\*).

## 5.2. Высокие и низкие абсолютные температуры

В таблице 5.1 приведены абсолютные температуры некоторых характерных температурных точек. Цель этой таблицы — дать качественное представление об абсолютной температурной шкале. Под *точкой плавления* данного вещества, указанной в таблице, разумеется температура, при которой жидкая и твердая форма вещества находятся в равновесии (при давлении в 1 атмосферу). При большей температуре вещество существует в виде жидкости. Таким образом, в точке плавления вода совершает переход от льда к жидкой воде, а в точке кипения вода из жидкости становится водяным паром, т. е. переходит в газообразную форму.

\*) Это значение  $N_a$  относится к современной шкале атомных весов, в которой атому  $C^{12}$  приписывается атомный вес, точно равный 12. Лучшее экспериментальное определение числа Авогадро основано на электрических измерениях величины заряда, необходимого для электролитического разложения известного числа молей сложного вещества (например, воды), и на атомных измерениях заряда электрона.

\*\*) См. таблицу физических констант в конце книги.

\*\*\*) В Соединенных Штатах широко используют шкалу Фаренгейта. Температура  $\theta_F$  в этой шкале следующим образом связана с температурой в шкале Цельсия:

$$\theta_F = (32 + 1,8 \theta_C) \text{ градусов Фаренгейта.}$$