

(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 θ_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 θ_F в этой шкале следующим образом связана с температурой в шкале Цельсия:

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

Рассмотрим какую-нибудь обычную макроскопическую систему. Ее абсолютная температура положительна*) и kT имеет значение, близкое к средней энергии (отсчитанной от энергии основного состояния E_0), приходящейся на одну степень свободы системы. В согласии с (4.30) мы можем написать

$$kT \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f}. \quad (8)$$

Наименьшей энергией любой системы является энергия E_0 основного состояния. Отсюда следует, что минимальное возможное значение

Таблица 5.1

Некоторые температурные точки

Температура поверхности Солнца	5500 °К
Точка кипения вольфрама (W)	5800 °К
Точка плавления вольфрама	3650 °К
Точка кипения золота (Au)	3090 °К
Точка плавления золота	1340 °К
Точка кипения свинца (Pb)	2020 °К
Точка плавления свинца	600 °К
Точка кипения воды (H_2O)	373 °К
Точка плавления воды	273 °К
Температура тела человека	310 °К
Комнатная температура (приблизительно)	295 °К
Точка кипения азота (N_2)	77 °К
Точка плавления азота	63 °К
Точка кипения водорода (H_2)	20,3 °К
Точка плавления водорода	13,8 °К
Точка кипения гелия (He)	4 2 °К

абсолютной температуры системы равно нулю. Это значение достигается в том случае, когда энергия системы становится равной энергии его основного состояния. Если энергия системы начинает превышать E_0 , абсолютная температура возрастает. Верхнего предела абсолютной температуры не существует. Это соответствует отсутствию верхнего предела у возможных значений кинетической энергии частиц в любой из обычных систем. Например, в звездах или в термоядерных взрывах на Земле достигается температура порядка 10^7 °К.

Сделанные замечания являются следствием данного нами определения абсолютной температуры:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad (9)$$

и характера зависимости $\ln \Omega$ от энергии E , показанной на рис. 4.5.

*) Особый случай системы спинов, находящейся при отрицательной абсолютной температуре, рассмотрен в задаче 4.29.

Рассмотрим более внимательно предельный случай, когда $E \rightarrow E_0$, т. е. когда энергия системы достигает значения энергии основного состояния. Это — наименьшее из возможных значений энергии, и в этом случае число $\Omega(E)$ доступных состояний системы в любом малом интервале энергий от E до $E + \delta E$ стремится к значению Ω_0 , которое очень мало. Действительно, мы видели в п. 3.1, что система имеет лишь одно квантовое состояние (или по крайней мере малое число состояний), соответствующее наименьшей возможной энергии. Даже если число доступных состояний системы в интервале δE вблизи E_0 имеет порядок f , $\ln \Omega_0$ будет всего лишь порядка $\ln f$. Эта величина пренебрежимо мала по сравнению со значением f при больших энергиях, где согласно (3.41) $\ln \Omega(E) \sim f$. Поэтому энтропия $S = k \ln \Omega$ нашей системы вблизи энергии основного состояния исчезающе мала по сравнению со значением энтропии при больших энергиях. Мы приходим к следующему выводу: когда энергия системы стремится к наименьшему из своих возможных значений, энтропия становится пренебрежимо малой:

$$S \rightarrow 0 \quad \text{при } E \rightarrow E_0. \quad (10)$$

По мере того как энергия системы начинает превышать энергию основного состояния, число состояний возрастает очень быстро; из (4.29) следует:

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0}.$$

Когда энергия E уменьшается до значения E_0 , β становится чрезвычайно большим и $T \propto \beta^{-1} \rightarrow 0$. Пригодное для любых систем предельное соотношение (10) можно поэтому записать в таком виде:

$$\boxed{\text{при } T \rightarrow 0 \quad S \rightarrow 0.} \quad (11)$$

Это утверждение носит название *третьего закона термодинамики*. Работая при температурах $T \approx 0$ (вблизи *абсолютного нуля* температуры), необходимо, однако, быть уверенным в том, что система, с которой мы имеем дело, действительно находится в равновесии. Это тем более важно, что при столь низких температурах скорость достижения состояния равновесия может быть очень малой. Далее, чтобы верно интерпретировать утверждение (11), необходимо достаточно хорошо понимать свойства рассматриваемой системы, т. е. необходимо знать, сколь мала должна быть реальная температура системы, чтобы предельное соотношение (11) выполнялось. Следующий пример поучителен в этом отношении.

Замечание об энтропии ядерных спинов. Магнитные моменты ядер очень малы. Поэтому (в отсутствие большого внешнего магнитного поля) лишь при очень низкой температуре порядка 10^{-6} °К взаимодействие между ядрами могло бы привести к упорядоченной ориентации спинов *). Даже при столь низкой температуре T_0 , как 10^{-3} °К, ядерные спины ориентированы столь же слу-

*) См. задачу 5.2.

чайно, как и при любой высокой температуре. В соответствии с (11) энтропия S_0 , связанная со всеми степенями свободы, кроме ядерных спинов, действительно будет пренебрежимо мала при температуре T_0 . Однако полная энтропия, связанная со всеми степенями свободы, включая ядерные спины, будет еще иметь большое значение $S_0 = k \ln \Omega_s$, обусловленное большим числом Ω_s

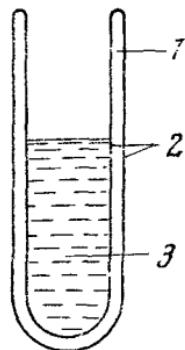


Рис. 5.3. Сосуд Дьюара (дьюар), показанный на рисунке [назван по имени сэра Джеймса Дьюара (1842—1923), который в 1898 г. получил впервые жидкий водород], обычно используют при работе в области низких температур. Он похож на стеклянный сосуд обычного термоса и изготавливается из стекла или из металла (например, из нержавеющей стали). Жидкость, налитая в сосуд Дьюара, термически изолирована от внешней среды. Эта изоляция достигается тем, что между стенками сосуда создан вакуум. Если сосуд Дьюара изготовлен из стекла, то стеклянные поверхности желательно посеребрить, чтобы уменьшить потери тепла на излучение. 1 — вакуум, 2 — посеребренные поверхности, 3 — охлажденная жидкость, термически изолированная от окружающей среды.

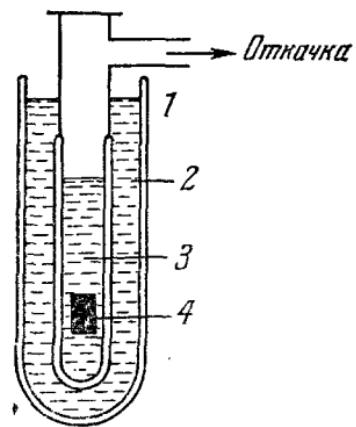


Рис. 5.4. Типичное устройство из двух сосудов Дьюара для работы вблизи 1°К. Дьюар, наполненный жидким гелием, помещен в другой дьюар, наполненный жидким азотом. Такое устройство уменьшает проникновение тепла в жидкий гелий. 1 — окружающая среда при 295° К, 2 — жидкий азот при 77° К, 3 — жидкий гелий при 4,2° К, 1 атм, 4 — охлажденный образец при низкой температуре.

состояний, соответствующих возможным ориентациям ядерных спинов. Мы получаем, таким образом, вместо (11) следующее утверждение:

$$\boxed{\text{при } T \rightarrow 0_+ \quad S \rightarrow S_0.} \quad (12)$$

Здесь $T \rightarrow 0_+$ означает стремление к температуре, которая очень мала, но еще достаточно велика для того, чтобы сохранялась случайная ориентация спинов (например, такая как $T_0 = 10^{-3}$ °К). Утверждение (12) имеет большое значение, так как величина S_0 является определенной константой, которая зависит исключительно от типа атомных ядер, содержащихся в системе, но совершенно не зависит от деталей, касающихся уровней энергии системы. Короче говоря, S_0 есть константа, совершенно не зависящая от устройства системы, например, от пространственного распределения в атоме, от природы химической связи между атомами и от взаимодействия между ними. Рассмотрим, например, систему A , состоящую из одного моля металлического свинца (Pb) и одного моля серы (S), и другую систему A' , состоящую из одного моля сернистого свинца (PbS). Обе системы имеют весьма различные свойства, но они состоят из одного и того же числа одинаковых ядер. В пределе $T \rightarrow 0_+$, поэтому энтропия обеих систем будет одной и той же.

Интерес к изучению систем, находящихся при низких абсолютных температурах, часто связан с тем, что их энтропия чрезвычайно мала. Это означает, что системе доступно лишь относительно малое

число состояний и поэтому она в значительно большей степени упорядочена (обладает значительно меньшим беспорядком), чем в случае высоких температур. Более высокая степень порядка приводит к появлению замечательных свойств у некоторых веществ, находящихся при очень низких температурах. Приведем несколько особенно ярких примеров: электронные спины некоторых веществ при низких температурах оказываются почти полностью ориентированными в одном направлении, так что эти вещества приобретают свойства постоянных магнитов. Во многих металлах, например, в свинце и олове, электроны проводимости движутся без всякого трения, если температура металла меньше некоторого определенного значения ($7,2^{\circ}\text{K}$ для свинца). Металл, в котором текущий по нему ток не встречает никакого электрического сопротивления, называется *сверхпроводником*. Аналогично, жидкий гелий (при атмосферном давлении он остается жидкостью при $T \rightarrow 0$) при температуре, меньшей $2,18^{\circ}\text{K}$, течет, не испытывая никакого трения, и оказывается в состоянии быстро проникать через щели размером меньше 10^{-6} см ; это свойство жидкого гелия называется *сверхтекучестью*. Таким образом, при низких температурах возникает целая область интересующих нас явлений. Любая система вблизи $T=0$ находится очень близко к своему основному состоянию.

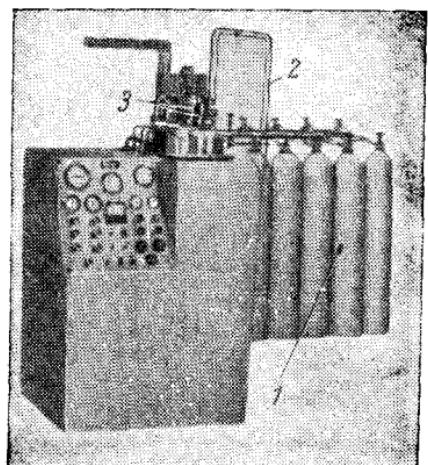


Рис. 5.5. Фотография коммерческого охлаждителя для получения жидкого гелия из находящегося при комнатной температуре газообразного гелия. С необходимым дополнительным оборудованием, состоящим из компрессора и газольдера, этот охлаждитель дает несколько литров жидкого гелия в час. Первоначальное охлаждение газа достигается тем, что термически изолированный газ совершает механическую работу над поршнями (в верхней части рисунка видны штоки этих поршней). При этом происходит уменьшение средней энергии и, соответственно, абсолютной температуры газа. Гелий впервые ожигил в 1908 г. датский физик Камерлинг-ОНнес (1 — баллоны с газообразным гелием, 2 — трубопровод для жидкого гелия, 3 — штоки поршней).

такой системы необходимо квантовомеханическое рассмотрение. Действительно, при столь низких температурах степень беспорядка настолько мала, что квантовые эффекты могут наблюдаться в *макроскопическом* масштабе. Целью этих замечаний было пояснить, почему *физика низких температур* является в настоящее время областью активных исследований.

Естественно возникает следующий вопрос. Сколь близко может макроскопическая система находиться около своего основного состояния, иными словами, до сколь низких температур она может быть охлаждена? Современная техника позволяет достичь температуры в 1°K помещением системы в тепловую ванну, содержащую жидкий гелий. Точку кипения такой жидкости можно понизить до

1 °К, уменьшая, с помощью подходящего насоса *), давление пара над жидкостью. Применив тот же метод к жидкому гелию He³ (эта жидкость образована редким изотопом гелия He³, тогда как природный гелий состоит главным образом из изотопа He⁴), можно без больших затруднений достичь температуры, близкой к 0,3° К. Для достижения существенно более низких температур необходимы большие усилия. Так, например, температуры в 0,01 °К или даже 0,001 °К можно достичь с помощью действия магнитного поля на термически изолированную систему спинов. Этим методом оказалось возможным достичь столь низкой температуры, как 10⁻⁶ °К.

5.3. Работа, внутренняя энергия и теплота

В п. 3.7 было givenо представление о теплоте и работе. Мы получили там следующее основное уравнение (3.53):

$$\Delta \bar{E} = W + Q, \quad (13)$$

связывающее увеличение средней энергии \bar{E} любой системы с макроскопической работой, производимой над системой, и с количеством поглощенного системой тепла. Это соотношение является основой для макроскопических измерений всех входящих в него величин. Действительно, мы можем подойти к этой задаче следующим образом. Макроскопическая работа является величиной, известной из механики. Ее легко измерить, так как она определяется произведением некоторой макроскопической силы на соответствующее макроскопическое смещение. Изолировав систему термически, мы можем считать, что в (13) $Q=0$; таким образом, измерение средней энергии \bar{E} системы сводится к измерению работы. Если система не является термически изолированной, мы можем определить поглощенное ею тепло с помощью формулы (13), если использовать полученную ранее информацию о ее средней энергии и измерить совершенную над системой работу.

Мы показали, как в принципе можно измерить величины, входящие в формулу (13). Теперь рассмотрим подобные измерения более подробно и приведем несколько примеров.

Работа. В соответствии с определением (3.51) макроскопическая работа, совершаемая над системой, равна возрастанию средней энергии системы, если последняя термически изолирована (или *адиабатически изолирована*) и меняется какой-то из внешних параметров. В этом случае возрастание средней энергии можно вычислить на основании простых законов механики: оно определяется произведением силы на смещение, ею вызванное. Строго говоря, вычисление изменения средней энергии требует вычисления среднего значения этого произведения для систем, образующих статистический ансамбль. Однако, если мы имеем дело с макроскопическими системами,

*) Идея этого метода ясна альпинистам, готовившим пищу в горах. На высоте благодаря меньшему атмосферному давлению вода кипит при меньшей температуре, чем на уровне моря.