

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.

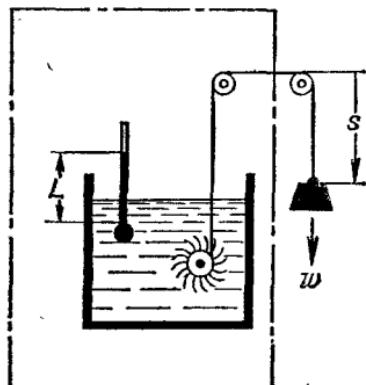
Работа. В соответствии с определением (3.51) макроскопическая работа, совершаемая над системой, равна возрастанию средней энергии системы, если последняя термически изолирована (или *адиабатически изолирована*) и меняется какой-то из внешних параметров. В этом случае возрастание средней энергии можно 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.

сила и смещение являются макроскопическими величинами, которые почти всегда равны своим средним значениям, так что испытываемые ими флуктуации пренебрежимо малы. Поэтому на практике достаточно выполнить измерение с одной системой, чтобы определить изменение средней энергии и соответствующую работу.

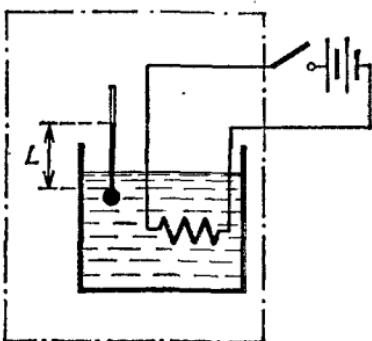
Мы приведем некоторые примеры, которые покажут обычные приемы, применяемые для измерения работы.

Пример I. Механическая работа. На рис. 5.6 показана система A , состоящая из сосуда, наполненного водой, термометра и колеса с лопастями. Эта система может взаимодействовать с весьма простой системой A' , состоящей из груза и Земли. Действие Земли сказывается в появлении гравитационной силы w , действующей на груз. Обе системы могут взаимодействовать, так как падающий груз вращает колесо, которое производит перемешивание воды. Это



Система A

Рис. 5.6. Система A состоит из сосуда с водой, термометра и колеса с лопастями. Падающий груз совершает работу над этой системой.



Система A

Рис. 5.7. Система A состоит из сосуда с водой, термометра и электрического сопротивления. Работу над этой системой совершается батареей

взаимодействие является адиабатическим, так как единственная связь между системами осуществляется с помощью веревки, через которую протекает пренебрежимо малое количество тепла. Внешним параметром, характеризующим систему A' , является расстояние s от груза до блока. Если груз смещается на расстояние Δs , не меняя своей скорости, то средняя энергия системы A' уменьшается на величину $w \Delta s$, равную уменьшению потенциальной энергии груза *) (сила тяжести совершает работу над грузом). Так как составная система, образованная системами A и A' , является изолированной, средняя энергия системы A должна возрасти на величину $w \Delta s$. Это значит, что падающий груз w системы A' произвел над адиабатически изолированной системой A работу $w \Delta s$. Таким образом, измерение работы, произведенной над системой, в этом случае сводится к измерению смещения Δs .

Пример II. Электрическая работа. Работу, совершающую с помощью электричества, можно легко и точно измерить **). Устройство, показанное на рис. 5.7, аналогично устройству, рассмотренному выше на рис. 5.6. Оно состоит из сосуда с водой, термометра и электрического сопротивления, соединенного в цепь с батареей.

*) Груз обычно спускается с постоянной скоростью, так как он очень быстро достигает конечной скорости. Если скорость груза меняется, то изменение средней энергии A равно изменению суммы потенциальной энергии и кинетической энергии груза.

**) Эта работа является механической работой, но ее совершают электрические силы.

ненного с батареей с э. д. с. V . Соединительные провода настолько тонки, что систему A можно считать термически изолированной от батареи. Внешним параметром для батареи в данном случае является переносимый ею заряд q . Если батарея переносит заряд Δq , протекающий через сопротивление, то работа, совершаемая в этом процессе батареей над системой A , равна $V \Delta q$. Заряд Δq легко измерить, определив время Δt протекания известного тока через батарею: $\Delta q = i \Delta t$. Сопротивление играет совершенно ту же роль, что и колесо с лопастями в предыдущем примере: это устройство, над которым удобно совершать работу.

Особенной простотой отличается рассмотрение *квазистатических* процессов. Мы понимаем под этим названием процессы, протекающие достаточно медленно для того, чтобы рассматриваемая система все время находилась сколь угодно близко к состоянию равновесия. Рассмотрим имеющий важное значение случай потока (движущейся средой может быть жидкость или газ) и найдем выражение для работы, совершаемой над этим потоком в квазистатическом процессе. Так как поток постоянно находится в состоянии равновесия, в нем отсутствуют неоднородности плотности и другие явления, характерные для быстрых течений вещества, и поток может быть описан с помощью среднего давления \bar{p} . Для простоты допустим, что наше вещество находится в цилиндре, ограниченном с одной стороны подвижным поршнем (с площадью поверхности A), как показано на рис. 5.8. Внешним параметром такой системы является расстояние s от левой стенки до поршня или, что эквивалентно, объем $V = sA$, занимаемый веществом. Давление равно силе, приходящейся на единицу площади. Поэтому средняя величина силы, действующей на поршень со стороны вещества слева направо, будет $\bar{p}A$, соответственно сам поршень действует на вещество с той же силой, но в противоположном направлении. Допустим, что поршень очень медленно смещается вправо на величину ds (при этом объем, занимаемый веществом, меняется на Ads). Работа, совершаемая над веществом, будет равна

$$dW = (-\bar{p}A) ds = -\bar{p} (A ds),$$

или

$$dW = -pdV. \quad (14)$$

Знак минус появляется потому, что смещение ds и сила $\bar{p}A$, действующая на вещество, имеют противоположные направления *).

Если изменение объема вещества происходит квазистатически от начального значения V_i до конечного значения V_f , то на любой стадии этого процесса давление \bar{p} является некоторой функцией

*). Легко показать, что выражение (14) справедливо для вещества, заключенного в сосуд объемом V произвольной формы.

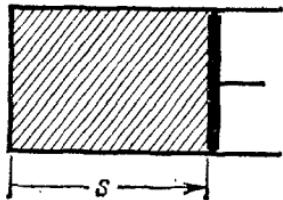


Рис. 5.8. Вещество в цилиндре (газ или жидкость), ограниченное подвижным поршнем с поверхностью A . Расстояние поршня от левой стенки обозначено через s .

объема и температуры. Чтобы вычислить полную работу, совершающую над веществом в течение этого процесса, нужно сложить бесконечно малые работы (14). Таким образом, получаем

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV = \int_{V_j}^{V_i} \bar{p} dV. \quad (15)$$

Работа, совершенная над веществом, положительна, если $V_f < V_i$, и отрицательна, если $V_f > V_i$. Из (15) следует, что эта работа измениется заштрихованной площадью под кривой на рис. 5.9.

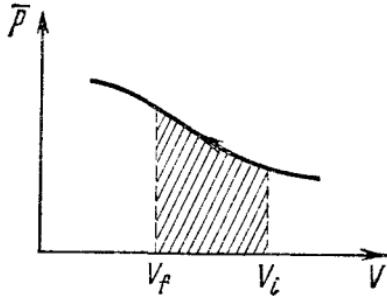


Рис. 5.9. Зависимость среднего давления \bar{p} от объема V для некоторой системы. Заштрихованная площадь под кривой соответствует работе, совершенной над системой при квазистатическом уменьшении объема от V_i до V_f .

Внутренняя энергия. Вернемся теперь к определению *внутренней энергии* E макроскопической системы (т. е. полной энергии всех составляющих ее частиц в системе отсчета, где центр масс системы покоятся *). Из механики нам известно, что энергия системы (в частности, ее потенциальная энергия) может быть определена с точностью до произвольной постоянной. Это же замечание справедливо, разумеется, и для среднего значения внутренней энергии \bar{E} макроскопической системы.

Поэтому значение энергии \bar{E} системы,

находящейся в данном макросостоянии, имеет смысл только по отношению к значению энергии некоторого стандартного макросостояния системы. Физическое значение имеет только *разность* средних энергий, и именно эта разность и измеряется по произведенной работе в том случае, когда система адиабатически изолирована. Это пояснено в следующем примере.

Пример III. Электрические измерения внутренней энергии. Рассмотрим систему A на рис. 5.7. Ее макросостояние можно характеризовать с помощью единственного макроскопического параметра, а именно, температуры, если другие макроскопические параметры (например, давление) остаются неизменными. Нет необходимости, чтобы эта температура была измерена по абсолютной шкале. Мы можем, например, принять за меру температуры длину L столбика жидкости в любом термометре, находящемся в тепловом контакте с нашей системой A . Обозначим через \bar{E} среднюю внутреннюю энергию системы, находящейся в равновесии в макросостоянии, которому соответствует температурный отсчет L , а через \bar{E}_a — среднюю энергию в некотором стандартном макросостоянии a , которому соответствует температура L_a . (Не теряя общности рассуждений, мы можем положить величину \bar{E}_a равной нулю.) Нас интересует следующий вопрос: каково значение средней внутренней энергии $\bar{E} - \bar{E}_a$, отчитанной от

*) В этом случае, если система как целое покоятся (в лаборатории), ее внутренняя энергия равна полной энергии. Если система находится в движении, ее полная энергия отличается от внутренней энергии на величину кинетической энергии, связанной с движением центра масс.

энергии стандартного макросостояния a , если система находится в макросостоянии, характеризующемся температурой L ?

Чтобы ответить на этот вопрос, сделаем систему A термически изолированной, как на рис. 5.7. Пусть в начале процесса она находится в состоянии a . Совершим над системой некоторую работу $W = V \Delta q$, пропуская через сопротивление определенное количество электричества Δq . Дадим системе прийти в состояние равновесия и измерим ее температурный параметр L . Из уравнения (13) следует, что при $Q=0$ среднее значение \bar{E} энергии системы в ее новом макросостоянии будет равно

$$\bar{E} - \bar{E}_a = W = V \Delta q.$$

Таким образом, мы нашли значение \bar{E} , соответствующее данной температуре L .

Теперь мы можем много раз повторить такого рода опыты, каждый раз производя над системой различное количество работы. Аналогичным методом мы можем получить информацию о макросостояниях, средняя энергия \bar{E} которых меньше средней энергии \bar{E}_a . Для этого нужно привести систему в состояние, характеризующееся температурой L , и затем измерить количество работы, необходимой для перевода системы в состояние с температурой L_a . Результатом большого числа таких опытов будет набор значений \bar{E} , отвечающих различным значениям температурного параметра L . Полученная информация может быть представлена в виде графика, пример которого показан на рис. 5.10. Теперь наша задача разрешена. Действительно, если система находится в состоянии равновесия, то с помощью приведенного графика мы можем, зная ее температуру L , немедленно получить среднюю энергию системы (отсчитанную от энергии стандартного макроскопического состояния a).

Тепло. Из формулы (13) следует, что измерение тепла (так называемая *калориметрия*) может быть сведено к измерению работы. Величина поглощенного системой тепла может быть измерена двумя способами; непосредственно по произведенной работе либо по известному изменению внутренней энергии некоторой другой системы, от которой было получено тепло Q . Оба метода иллюстрируются следующими примерами.

Пример IV. Прямое измерение тепла по произведенному работе. На рис. 5.11 показана система B , находящаяся в тепловом контакте с системой A рис. 5.7. В качестве системы B можно взять некоторую макроскопическую систему, например, кусок меди или сосуд, наполненный водой. Мы предполагаем, что внешние параметры системы B фиксированы, так что эта система работы не производит. Она может взаимодействовать с системой A , лишь поглощая некоторое количество тепла Q_B . Допустим, что мы начинаем процесс с некоторого макросостояния a , когда полная система $A+B$ находится в равновесии, а термометр показывает температуру L_a . После того как батарея совершила некоторую определенную работу W , вся система перешла в новое состояние равновесия b ; и показание термометра равно L_b . Какое количество тепла Q_b поглощено системой B в этом процессе?

Составная система $A+B$ термически изолирована. Из (13) следует, что при этом работа W , совершенная над системой, идет на увеличение ее средней энергии, т. е.

$$W = \Delta \bar{E}_A + \Delta \bar{E}_B, \quad (16)$$

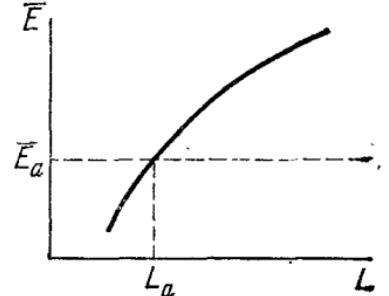


Рис. 5.10. На графике схематически показана зависимость среднего значения внутренней энергии \bar{E} системы A на рис. 5.7 от температурного отсчета L .

где $\Delta\bar{E}_A$ и $\Delta\bar{E}_B$ — увеличение средней энергии систем A и B соответственно. Над системой B работа не производилась, поэтому, применяя равенство (13) к системе B , мы имеем

$$\Delta\bar{E}_B = Q_B \quad (17)$$

т. е. единственной причиной возрастания средней энергии системы B является поглощение тепла от системы A . Объединяя (16) и (17), имеем

$$Q_B = W - \Delta\bar{E}_A. \quad (18)$$

Работу W , совершенную батареей, можно непосредственно измерить. На практике система A , содержащая сопротивление и термометр, обычно мала по сравнению с интересующей нас системой B . В таком случае изменением средней энергии системы A можно пренебречь (так как $\Delta E_A \ll W$, или $\Delta\bar{E}_A \ll Q_B$); тогда из (18) непосредственно

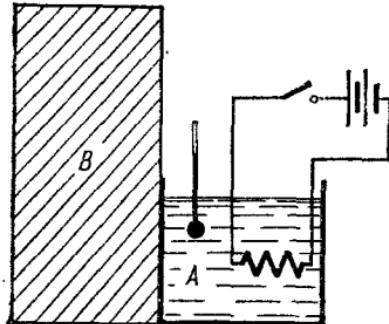


Рис. 5.11. Прямое измерение (в единицах работы) количества тепла Q_B , поглощенного системой B . Вспомогательная система A , состоящая из термометра и сопротивления, может быть сделана очень небольшой по сравнению с системой B , температура которой измеряется.

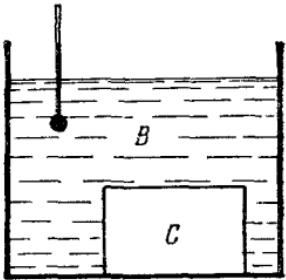


Рис. 5.12. Количество тепла, поглощенное куском меди C , измеряется по количеству тепла, отданному известной системой B , состоящей из сосуда с водой и термометра.

следует $Q_B = W$. В более общем случае необходимо использовать описанные выше измерения, выполненные с системой A , на основании которых был построен график рис. 5.10. Этот график дает возможность найти изменение средней энергии $\Delta\bar{E}_A$, соответствующее изменению температуры от L_A до L_B . Затем из (18) мы получаем количество тепла, поглощенного системой B . Заметим, что, многократно повторяя описанные здесь измерения, мы сможем установить зависимость средней внутренней энергии \bar{E}_B системы B от ее макроскопических параметров.

Пример V. Измерение количества тепла путем сравнения. Количество тепла Q_C , поглощенное некоторой системой C , можно измерить, сравнив тепло Q_C с теплом, отдавшим другой системой B , для которой нам известна зависимость внутренней энергии от температуры. Например, система C может быть куском меди, а система B (рассмотренная в предыдущем примере) может состоять из сосуда с водой и термометра. Предположим, что мы создаем контакт между обеими системами, например, помещаем кусок меди в воду. Пусть сложная система $B+C$ будет термически изолированной, а все внешние параметры неизменны. Закон сохранения энергии, примененный к этому случаю теплового взаимодействия между B и C , дает

$$Q_C + Q_B = 0, \quad (19)$$

где Q_C — тепло, поглощенное системой C , а Q_B — тепло, поглощенное системой B . Но нам известны показания термометра в начальном состоянии системы B (до осуществления контакта с системой C) и в ее конечном состоянии (после осуществления контакта), а следовательно, мы знаем и изменение средней энергии $\Delta\bar{E}_B$ в рассматриваемом процессе, и равное ему количество поглощенного тепла $Q_B = \Delta\bar{E}_B$. Поэтому (19) непосредственно дает тепло Q_C , поглощенное системой C .

В заключение необходимо отметить, что все рассуждения этого параграфа основаны на законе сохранения энергии и на выражении (13), определяющем понятия «тепло» и «работа». Смысл различных экспериментов, используемых для определения тепла и работы, пояснен нами с помощью нескольких примеров, но может быть также понят на основании следующей простой аналогии, принадлежащей Х. Б. Коллену *).

Предположим, что мы обладаем неким водяным резервуаром, причем один поток втекает в резервуар, а другой из него вытекает. Резервуар может также пополняться водой благодаря дождям и терять воду в процессе испарения, который мы можем считать «отрицательным дождем». Если такой резервуар с водой является аналогией нашей системы, то наполняющая его вода отвечает внутренней энергии; вода, переносимая потоками, соответствует работе, а вода, поступающая в виде дождя, — теплу.

Прежде всего следует заметить, что никакие наблюдения за самим водоемом не могут дать ответ на вопрос о том, какая часть воды принесена потоком и какая часть выпала в виде дождя. Термин «дождь» означает лишь способ, каким вода поступила в водоем.

Допустим теперь, что мы хотим измерить количество воды в водоеме. У нас есть водомеры и, поместив их в поток, мы можем замерить количество воды, поступающей в резервуар и вытекающей из него. У нас, однако, нет измерителя для дождя, но мы можем растянуть над водоемом водонепроницаемую оболочку (*адиабатическая стенка*). Теперь, перекрывая каждый из двух потоков, мы можем установить произвольный уровень воды в водоеме и, зная показания водомеров, поставить в соответствие каждому уровню соответствующее количество воды в водоеме (E). Таким образом, производя процесс с системой, окруженной адабатической стенкой, мы можем определить полное количество находящейся в водоеме воды для любого состояния этого водоема.

Удалим водонепроницаемую оболочку над водоемом. Теперь водоем будет наполняться как за счет потоков, так и за счет дождей. Нас интересует, какое количество воды поступило в водоем в виде дождя в течение данных суток? Ответ на этот вопрос легко получить: по разности уровней воды в водоеме мы узнаем изменение количества воды за интересующие нас сутки, а показания водомеров дают нам количество воды, принесенной в резервуар обоими потоками. Разность обеих величин дает количество воды, поступившей в водоем в виде дождя.

5.4. Теплоемкость

Рассмотрим макроскопическую систему, чье макросостояние определяется абсолютной температурой T и рядом других макроскопических параметров, которые мы обозначим через y . Например, y может означать объем или среднее давление системы. Допустим, что начав с состояния, характеризующегося температурой T , мы сообщаем системе бесконечно малое количество тепла dQ , причем остальные параметры y остаются фиксированными. В результате такого процесса температура системы изменится на бесконечно малую величину dT , которая зависит от природы системы, а также от параметров y , определяющих начальное макросостояние системы. Отношение

$$C_y \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (20)$$

*) H. B. Callen, Thermodynamics, pp. 19—20 (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960).