

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).



Рис. 5.13. Наиболее важная внутренняя часть прибора, используемого для измерения удельной теплоемкости при очень низких температурах, близких к $0,1^{\circ}\text{K}$ (в принципе этот прибор аналогичен устройству, показанному на рис. 5.11). Системой B , теплоемкость которой измеряется, является кусок меди. Эта система B находится в термическом контакте с дополнительной системой A , состоящей из электрического нагревателя (он сделан из нескольких витков магниновой проволоки) и электрического термометра на сопротивлении. Составная система $A+B$ термически изолирована. Изоляция обеспечивается тем, что система подвешена на тонких нитях и находится в сосуде, в котором создан вакуум (см. рис. 5.14). Вначале медный образец охлаждается до желаемой низкой температуры. Этой целью медный провод, выходящий из образца, захватывается зажимами теплового выключателя, что обеспечивает необходимый тепловой контакт с охладителем, находящимся в верхней части прибора. 1 — зажим теплового выключателя, 2 — медная проволока, 3 — термометр сопротивления, 4 — поддерживающие нити, 5 — медный образец, 6 — электрический нагреватель.

носит название *теплоемкости* системы *). Мы пишем индекс y , чтобы указать параметр, остающийся фиксированным в процессе сообщения тепла системе. Теплоемкость C_y является легко измеримой характеристикой системы. Заметим, что она зависит не только от природы системы, но и от значений параметров y , определяющих макросостояние системы; в общем случае $C_y \approx C_y(T, y)$.

Следует ожидать, что количество тепла dQ , которое нужно ввести в систему, чтобы вызвать данное изменение температуры dT , будет пропорционально полному числу частиц в системе. Поэтому удобно ввести понятие об *удельной теплоемкости*, которая зависит только от природы рассматриваемого вещества, но не от его количества. Чтобы получить такую величину, следует теплоемкость C_y , полученную для v молей вещества (или m грамм), разделить на число молей (или число грамм). Таким образом, мы получаем *удельную теплоемкость одного моля* вещества

$$c_y \equiv \frac{1}{v} C_y = \frac{1}{v} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (21)$$

или *удельную теплоемкость одного грамма* вещества

$$c'_y \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y. \quad (22)$$

Из (21) следует, что единицей молярной теплоемкости в системе СГС является $\text{эрг}\cdot\text{град}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

В простейшем случае все *внешние* параметры системы (такие, как, например, ее объем) остаются фиксированными в процессе передачи телу тепла. При этом над телом не производят никакой работы и $dQ = dE$, т. е. поглощенное тепло целиком тратится на увеличение внутренней энергии системы. Обозначая

*) Заметим, что правая часть (20) не является производной, так как dQ , в общем случае, не определяет бесконечно малой разности двух величин.

все *внешние* параметры через x , мы можем написать

$$C_x \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_x. \quad (23)$$

Последнее выражение является производной, так как $d\bar{E}$ есть истинный дифференциал. Мы пишем символ *частной* производной, чтобы

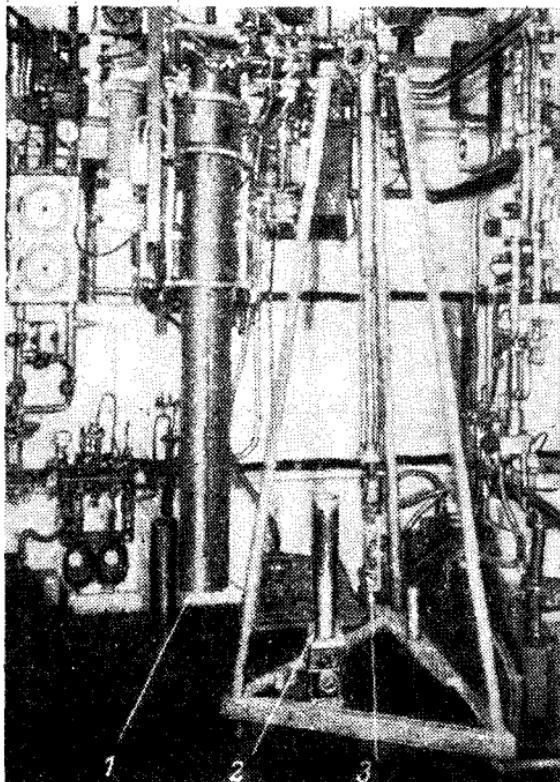


Рис. 5.14. Фотография всей аппаратуры для измерения удельной теплоемкости вблизи 0.1°K . Внутренняя часть прибора (на рис. 5.13 она показана в увеличенном виде) здесь подвешена на треножнике, сделанном из труб пережавеющей стали, через которые происходит откачка системы и проходят электрические провода. Откачиваемый сосуд при измерениях окружает внутреннюю часть прибора; на рисунке он показан отдельно. Для измерений весь прибор погружается в сосуд Дьюара, показанный слева. 1 — устройство с сосудом Дьюара, 2 — оболочка, 3 — внутренняя часть аппарата.

подчеркнуть, что все внешние параметры остаются неизменными. Из (4.35) следует, что теплоемкость всегда положительна, т. е.

$$C_x > 0. \quad (24)$$

Чтобы иметь понятие о порядке величины, укажем, что теплоемкость воды *) при комнатной температуре равна $4,18 \text{ дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$.

В п. 4.7 мы рассматривали случай газа, настолько разреженного, что его можно считать идеальным и невырожденным. Если к тому

*) Исторически теплоемкость грамма воды послужила определением единицы $\text{кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$. Поэтому современное определение калорий заключается в том, что это единица тепла, равная 1 кал = 4,18 дж.

же этот газ *одноатомный*, то из (4.83) и (4.85) следует, что средняя энергия моля такого газа равна

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N_a k T = \frac{3}{2} R T, \quad (25)$$

где N_a — число Авогадро и $R = N_a k$ — газовая постоянная. Из (23) следует, что молярная теплоемкость при постоянном объеме должна быть равна

для одноатомного идеального газа

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (26)$$

Заметим, что полученный результат не зависит от температуры, объема и природы газа. Взяв для R численное значение (4), мы получаем из (26), что

$$c_V = 12,47 \text{ дж}\cdot\text{град}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}. \quad (27)$$

Этот результат находится в прекрасном согласии с экспериментально измеренным значением удельной теплоемкости одноатомных газов, например, гелия или аргона.

5.5. Энтропия

Из соотношения (4.42)

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (28)$$

следует, что энтропию S системы можно определить с помощью измерений тепла и абсолютной температуры. Действительно, если известна теплоемкость системы как функция температуры, то вычисление энергии является простой задачей. Чтобы подтвердить это, предположим, что все внешние параметры системы фиксированы. Допустим, что система находится в равновесии при абсолютной температуре T , и приведя систему в тепловой контакт с тепловым резервуаром, находящимся при температуре, бесконечно мало превышающей T (при этом происходит лишь бесконечно малое нарушение равновесия, а температура системы остается равной T), мы передали ей бесконечно малое количество тепла dQ . В этом случае результатирующее изменение энтропии системы согласно (28) равно

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_x(T) dT}{T}. \quad (29)$$

В этой формуле мы использовали определение теплоемкости C_x , следующее из (23).

Теперь допустим, что мы хотим сравнить энтропию системы для двух различных макросостояний a и b с одинаковыми значениями внешних параметров. Пусть абсолютные температуры для обоих макроскопических состояний будут T_a и T_b соответственно. В пер-