

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-

вом макросостоянии система имеет определенное значение энтропии $S_a = S(T_a)$ и во втором состоянии $S_b = S(T_b)$. Разность энтропий $S_b - S_a$ можно вычислить, если предположить, что система переходит из начального состояния с температурой T_a в конечное состояние с температурой T_b последовательными бесконечно малыми шагами. Это можно осуществить, приведя систему в контакт с рядом тепловых резервуаров, температура которых последовательно возрастает на бесконечно малую величину. На всех ступенях процесса система будет бесконечно близка к состоянию равновесия и ее состояние всегда можно будет характеризовать определенным значением температуры T . Таким образом, используя результат (29), мы получаем

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T} dT. \quad (30)$$

Если в интервале температур от T_a до T_b теплоемкость C_x не зависит от температуры, из (30) следует:

$$S_b - S_a = C_x (\ln T_b - \ln T_a) = C_x \ln \frac{T_b}{T_a}. \quad (31)$$

Формула (30) позволяет вычислить разность энтропий. Чтобы получить абсолютную величину энтропии, нам нужно рассмотреть предельный случай $T_a \rightarrow 0$. Мы знаем [см. формулу (11)], что в этом случае энтропия $S_a = 0$ [или значению $S_a = S_b$, определяемому ориентацией спинов согласно (12)].

Формула (30) позволяет получить интересное предельное свойство теплоемкости. Заметим, что разность энтропий в левой части (30) всегда является определенным конечным числом, так как число доступных состояний всегда конечно. Поэтому интеграл в правой части не может быть бесконечно большим, несмотря на то, что знаменатель подынтегрального выражения равен нулю. Чтобы обеспечить такое поведение интеграла, температурная зависимость удельной теплоемкости должна обладать следующим свойством:

$$\text{при } T \rightarrow 0 \quad C_x(T) \rightarrow 0. \quad (32)$$

Это — общее свойство теплоемкости любого вещества *).

Выражение (30) имеет большое значение, так как оно описывает внутреннюю связь, существующую между двумя различными типами информации о рассматриваемой системе. С одной стороны, в

*) Выражение (26) для теплоемкости идеального газа этому не противоречит, так как оно получено для невырожденного газа. При достаточно низких температурах это предположение перестает быть справедливым. Для разреженного газа соответствующие температуры чрезвычайно малы.

(30) входит теплоемкость $C_x(T)$, которая получается из чисто макроскопических измерений тепла и температуры. С другой стороны, выражение (30) содержит энтропию $S = k \ln \Omega$, которая следует из рассмотрения квантовых микросостояний системы. Таким образом, энтропия может быть вычислена из макроскопических измерений либо на основании спектроскопических данных, дающих возможность определить энергетические уровни системы.

При мер. В качестве простой иллюстрации рассмотрим систему из N магнитных атомов, каждый из которых имеет спин $\frac{1}{2}$. Предположим, что при достаточно низкой температуре эта система становится ферромагнитной. Это означает такое взаимодействие между спинами, благодаря которому они устанавливаются параллельно друг другу, ориентируясь в одном направлении. Такое вещество обладает свойствами постоянного магнита. При $T \rightarrow 0$ системе доступно, таким образом, единственное состояние, отвечающее одинаковой направленности всех спинов; поэтому $\Omega \rightarrow 1$ и $\ln \Omega \rightarrow 0$. Однако при достаточно высокой температуре мы будем наблюдать полностью случайную ориентацию спинов. Так как у каждого спина, равного $\frac{1}{2}$, возможны две ориентации, то вся система будет иметь $\Omega = 2^N$ доступных состояний, поэтому $S = kN \ln 2$. Отсюда следует, что со спинами нашей системы связана теплоемкость $C(T)$, которая, согласно (30), определяется, уравнением

$$\int_0^\infty \frac{C(T) dT}{T} = kN \ln 2.$$

Это уравнение будет справедливо всегда, независимо от частных особенностей взаимодействия, обеспечивающего ферромагнитное поведение рассматриваемой системы, и от характера температурной зависимости $C(T)$.

5.6. Интенсивные и экстенсивные параметры

Прежде чем закончить эту главу, полезно кратко рассмотреть зависимость различных макроскопических параметров от размеров системы. Эти параметры можно разделить на две группы: 1) параметры, не зависящие от размеров системы (они называются *интенсивными*), и 2) параметры, пропорциональные размерам системы (*экстенсивные параметры*). Чтобы определить эти параметры более точно, вообразим, что мы разделили находящуюся в равновесии однородную макроскопическую систему на две части (например, с помощью перегородки). Предположим, что макроскопический параметр y , характеризующий всю систему, принимает для подсистем 1 и 2 значения y_1 и y_2 . Тогда

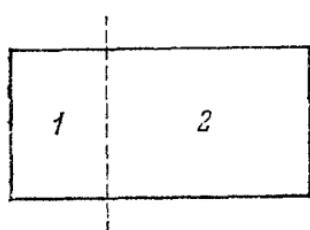


Рис. 5.1. Разделение однородной макроскопической системы на две части

1) параметр называется *интенсивным*, если

$$y = y_1 = y_2,$$

2) параметр называется *экстенсивным*, если

$$y = y_1 + y_2.$$