

(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

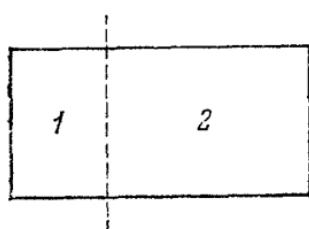


Рис. 5.1. Разделение однородной макроскопической системы на две части

1) параметр называется *интенсивным*, если

$$y = y_1 = y_2,$$

2) параметр называется *экстенсивным*, если

$$y = y_1 + y_2.$$

Например, среднее давление в системе является интенсивным параметром, так как обе части разделенной системы имеют то же давление, что и до разделения. Аналогично, интенсивным параметром является и температура системы.

С другой стороны, объем V системы, так же как и ее масса M , являются экстенсивными параметрами. Однако плотность вещества в системе $\rho = M/V$ представляет собой интенсивный параметр. Очевидно, что отношение двух экстенсивных параметров является интенсивным параметром.

Внутренняя энергия E системы является экстенсивным параметром. Действительно, чтобы разделить систему на две части, не нужно совершать работу, если пренебречь работой, затрачиваемой на образование двух новых поверхностей (для большой системы этой работой можно пренебречь, если число частиц вблизи поверхности разделя очень мало по сравнению с полным числом частиц в системе). Поэтому раздел системы на две подсистемы не меняет ее полной энергии, т. е. $\bar{E} = \bar{E}_1 + \bar{E}_2$.

Теплоемкость C , представляющая собой отношение возрастания энергии к возрастанию температуры, также будет экстенсивным параметром. С другой стороны, молярная теплоемкость, равная по определению C/v (где v — число молей в системе), является интенсивным параметром.

Энтропия представляет собой другой пример экстенсивной величины. Это следует из ее определения: $\Delta S = \int dQ/T$, так как поглощенное тепло $dQ = CdT$ — величина экстенсивная. Тот же вывод следует и из статистического определения энтропии $S = k \ln \Omega$, так как число Ω доступных состояний полной системы равно произведению $\Omega_1 \Omega_2$ числа доступных состояний двух ее частей.

Имея дело с экстенсивным параметром, часто бывает удобно ввести понятие о величине параметра, приходящегося на один моль. Этот параметр будет интенсивным, независимо от величины системы. В этом, например, удобство понятия об удельной теплоемкости.

Сводка определений

Тройная точка. Макросостояние вещества, при котором его газообразная, жидкая или твердая форма находится в равновесии.

Кельвина температура. Абсолютная температура T , выраженная в такой шкале, где температура тройной точки воды имеет значение 273,16 градуса.

Абсолютный нуль. Абсолютная температура, равная нулю.

Цельсия температура. Температура по шкале Цельсия, следующим образом связанная с абсолютной температурой по шкале Кельвина:

$$\theta_C = T - 273,15.$$

Квазистатический процесс. Процесс, протекающий настолько медленно, что систему в каждый момент времени можно считать находящейся в равновесном состоянии.

Теплоемкость. Пусть система поглощает бесконечно малое количество тепла dQ и ее температура возрастает при этом на dT . Если некоторые макроскопические