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 раздела очень мало по сравнению с полным числом частиц в системе). Поэтому раздел системы на две подсистемы не меняет ее полной энергии, т. е. $\overline{E} = \overline{E}_1 + \overline{E}_2$.

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

Энтропия представляет собой другой пример экстенсивной величины. Это следует из ее определения: $\Delta S = \int đQ/T$, так как поглощенное тепло $đQ = CdT$ — 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 $đQ$ и ее температура возрастает при этом на dT. Если некоторые макроскопические

параметры системы остаются постоянными, то теплоемкостью C_y (при постоянных параметрах y) называется отношение

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

Молярная теплоемкость. Удельная теплоемкость одного моля данного вещества.

Интенсивный параметр. Макроскопический параметр находящейся в равновесии системы, значение которого для любой части системы одинаково.

Экстенсивный параметр. Макроскопический параметр находящейся в равновесии системы, значение которого для всей системы равно сумме его значений для отдельных частей системы.

Основные формулы

Предельное значение энтропии:

$$\text{при} \quad T \longrightarrow 0_+ \quad S \longrightarrow S_0, \tag{I}$$

где S_0 — постоянная, не зависящая от строения системы. Предельное свойство теплоемкости:

$$\text{при} \quad T \longrightarrow 0 \quad C \longrightarrow 0. \tag{II}$$

Задачи

5.1. *Температуры, необходимые для поляризации спинов.* Рассмотрим численные данные, характерные для поляризационных опытов, описанных в задачах 4.4 и 4.5. Допустим, что мы хотим поляризовать образец, состоящий из частиц со спином 1/2, с помощью поля 50 000 *гс* таким образом, чтобы число спинов, направленных «вверх», по крайней мере в три раза превосходило число спинов противоположного направления.

а) До какой абсолютной температуры следует охладить образец, если спины электронные и им соответствует магнитный момент $\mu_0 \approx 10^{-20}$ *эрг/гс*?

б) До какой температуры должен быть охлажден образец, если частицы являются протонами, магнитный момент которых $\mu_0 \approx 1{,}4 \cdot 10^{-23}$ *эрг/гс*?

в) Что вы можете сказать об осуществимости этих двух опытов?

5.2. *Температура, необходимая для устранения энтропии, связанной со спинами ядер.* Рассмотрим какое-нибудь твердое тело, ядра которого имеют спин,— например, серебро. Магнитный момент каждого ядра имеет порядок $5 \cdot 10^{-24}$ *эрг/гс*, а расстояние между соседними ядрами близко к $2 \cdot 10^{-8}$ *см*. Внешнее магнитное поле отсутствует. Соседние ядра взаимодействуют друг с другом с помощью внутреннего магнитного поля B_i, создаваемого магнитным моментом одного ядра в месте расположения соседнего.

а) Оцените величину B_i, воспользовавшись элементарными соображениями о магнитном поле полосового магнита.

б) Чему должна быть равна температура T твердого тела, чтобы магнитный момент ядра, испытывающего действие магнитного поля соседних ядер, имел существенно различные вероятности быть направленным «вверх» или «вниз».

в) Оцените величину абсолютной температуры, ниже которой можно ожидать заметного отклонения ядерных спинов от случайной ориентации.

5.3. *Работа, затрачиваемая на сжатие газа при постоянной температуре.* Рассмотрим ν молей идеального газа, заключенного в цилиндре с поршнем. Найдите работу, которую нужно совершить, чтобы произвести медленное сжатие газа от некоторого начального объема V_1 до конечного объема V_2, если температура T газа остается постоянной (этого можно достичь, осуществив тепловой контакт с резервуаром, находящимся при температуре T).

5.4. *Работа при адиабатическом процессе.* Средняя энергия $\bar{E}$ газа определена, если задан его объем V и среднее давление $\bar{p}$. Если объем газа меняется квазистатически, то соответственно изменяется среднее давление $\bar{p}$ (и энергия $\bar{E}$) газа. Предположим, что газ, будучи термически изолированным, медленно переводится из

состояния a в состояние b (рис. 5.16). В этом случае зависимость $\bar{p}$ от V имеет вид

$$\bar{p} \propto V^{-5/3}.$$

Чему равна работа, совершаемая над газом в таком процессе?

5.5. Работа при различных процессах, соединяющих два макросостояния. В задаче 5.4 газ можно квазистатически перевести из состояния a в состояние b различными путями. Рассмотрите некоторые из возможных процессов и вычислите для каждого из них полную работу W, совершаемую над системой, и полное количество тепла Q, поглощаемого системой, если она совершает квазистатический переход из a в b (см. рис. 5.16).

Процесс $a \to c \to b$. Газ, находящийся при постоянном давлении, сжимается от начального объема до конечного. Затем, при постоянном объеме, газу сообщают тепло, в результате чего давление возрастает до $32 \cdot 10^6$ *дин·см*$^{-2}$.

Процесс $a \to d \to b$. Обе ступени предыдущего процесса проходятся в обратном порядке.

Процесс $a \to b$. Увеличение объема и поглощение тепла происходят таким образом, что давление линейно меняется с объемом.

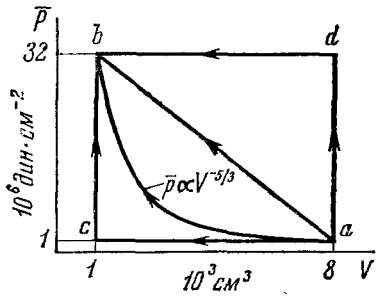

Рис. 5.16. Различные процессы, показанные в переменных: среднее давление $\bar{p}$ и объем V.

5.6. *Работа, совершаемая в циклическом процессе.* Квазистатический процесс, совершаемый над жидкостью, может быть описан кривой, дающей зависимость среднего давления жидкости от занимаемого ею объема. В рассмотренном нами процессе начальное и конечное макросостояния совпадают (рис. 5.17). (Такой процесс называют *циклическим*.) Описывается этот процесс замкнутой кривой, как видно из рис. 5.17. Покажите, что работа, совершенная над системой в этом процессе, измеряется площадью, ограниченной замкнутой кривой.

5.7. *Тепло, поглощаемое системой при постоянном давлении.* Рассмотрим систему, например, газ или жидкость, единственным внешним параметром которой

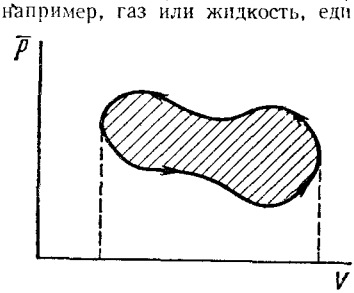

Рис 5.17. Циклический процесс

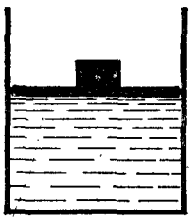

Рис. 5.18. Система, состоящая из цилиндра, закрытого подвижным поршнем.

является объем V. Если объем поддерживается неизменным, то работа над системой не производится. Если при этом системе сообщается тепло Q, то

$$Q = \Delta \bar{E}, \tag{I}$$

где $\Delta \bar{E}$ обозначает возрастание средней энергии системы. Допустим, однако, что система удерживается при постоянном давлении p_0 с помощью устройства, показанного на рис. 5.18 и состоящего из цилиндра и поршня. В этом случае давление p_0 определяется весом поршня, а объем газа V устанавливается в соответствии с давлением и температурой. Если системе сообщается тепло Q, выраже-

ние (I) перестает быть справедливым. Покажите, что его следует заменить таким:

$$Q = \Delta H, \qquad \text{(II)}$$

где ΔH означает изменение величины $H = E + p_0 V$ системы. (Величина H называется *энтальпией* системы.)

5.8. *Механический процесс, совершаемый с идеальным газом.* Вертикальный цилиндр, содержащий ν молей одноатомного газа, закрыт поршнем, масса которого M, а площадь A. Вся система термически изолирована. Ускорение силы тяжести направлено вниз и равно g. Вначале поршень неподвижен, так что газ, находящийся при абсолютной температуре T_0, имеет объем V_0. Затем поршень освобождается и после нескольких колебаний приходит в состояние покоя, отвечающее некоторому меньшему объему V газа при температуре T. Пренебрежем всеми силами трения, препятствующими свободному скольжению поршня в цилиндре, а также теплоемкостью поршня и цилиндра.

а) Чему равно среднее давление газа в конечном состоянии?

б) Рассмотрев работу, совершенную над газом, и воспользовавшись известными свойствами идеального одноатомного газа, выразите конечную температуру T и объем V газа через $T_0 V_0$, газовую постоянную R и величины ν, M, A, g.

5.9. *Калориметрический опыт.* Сосуд частично наполнен водой, в которую погружены электрическое сопротивление и термометр, представляющий собой стеклянную трубку, заполненную ртутью. Вся система термически изолирована. Вначале, когда система находилась в термическом равновесии при комнатной температуре, длина L ртутного столбика в термометре была равна 5,00 *см*. Если к сопротивлению подключить 12-вольтовую батарею, через него течет ток 5 *а*.

В первой стадии опыта батарея включена на 3 минуты. После установления равновесия отсчет термометра равен $L = 9{,}00$ *см*. Затем батарея снова включается на 3 минуты. Конечный отсчет термометра после установления равновесия равен $L = 13{,}00$ *см*.

Во второй стадии опыта в сосуд добавили 100 *г* воды. Начальный отсчет термометра по-прежнему равен 5,00 *см*. Затем батарея включается на 3 минуты. Отсчет термометра после установления равновесия $L = 7{,}25$ *см*. Батарея снова включается на 3 минуты; после достижения нового равновесия отсчет термометра равен $L = 10{,}04$ *см*.

а) Постройте график зависимости внутренней энергии 100 *г* воды от показания термометра L.

б) Каково в исследованном интервале температур изменение внутренней энергии 1 *г* воды при изменении отсчета термометра на 1 *см*?

5.10. *Сравнительный калориметрический опыт.* В сосуд налито 150 *г* воды и помещен термометр, описанный в задаче 5.9. Вся система термически изолирована. Начальный отсчет термометра, отвечающий равновесному состоянию системы, равен $L = 6{,}00$ *см* рт. ст. К системе добавили 200 *г* воды, температура которой соответствует отсчету термометра 13 *см*. После достижения равновесия $L = 9{,}66$ *см*.

Во второй стадии опыта в сосуд, содержащий 150 *г* воды и термометр, помещают кусок меди, масса которого 500 *г*. Начальный отсчет термометра по-прежнему равен $L = 6{,}00$ *см*. К этой системе добавляют 200 *г* воды, температура которой соответствует отсчету термометра $L = 13{,}00$ *см*. После достижения равновесия $L = 8{,}92$ *см*.

а) Воспользовавшись данными задачи 5.9, вычислите количество тепла, поглощенного системой, состоящей из сосуда, воды и термометра в первой стадии опыта.

б) Каково изменение внутренней энергии 1 *г* меди при изменении температуры на величину, соответствующую 1 *см* шкалы термометра.

5.11. *Аномалия удельной теплоемкости.* Рассмотрим систему, состоящую из N слабо взаимодействующих частиц. Предположим, что каждая частица может находиться в одном из двух состояний, энергия которых ε_1 и ε_2, причем $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

а) Не делая подробных вычислений, постройте график зависимости средней энергии $\bar{E}$ системы от абсолютной температуры T. Используйте этот график (он был получен в задаче 4.8) для построения зависимости теплоемкости C от T (предполагая, что все внешние параметры не меняются). Покажите, что эта зависимость про-

ходит через максимум, и оцените величину температуры, соответствующей максимуму теплоемкости.

б) Вычислите среднюю энергию $\bar{E}(T)$ и теплоемкость $C(T)$ системы. Покажите, что полученные вами выражения обладают рассмотренными в а) свойствами.

Такие случаи, когда в некотором температурном интервале имеют значение два дискретных уровня энергии, встречаются на практике. Соответствующее поведение теплоемкости носит название *аномалии Шоттки*.

5.12. *Удельная теплоемкость системы спинов.* Система атомов, каждый из которых имеет спин $\frac{1}{2}$ и магнитный момент μ_0, помещена во внешнее магнитное поле **B** и находится в тепловом равновесии при температуре T. Обращая внимание только на поведение спинов, проделайте следующее.

а) Найдите, не производя вычислений, предельные значения средней энергии $\bar{E}(T)$ системы при $T \to 0$ и $T \to \infty$.

б) Найдите, также без вычислений, предельные значения теплоемкости $C(T)$ в постоянном магнитном поле при $T \to 0$ и $T \to \infty$.

в) Вычислите зависимость средней энергии $\bar{E}$ системы от температуры T. Постройте график этой зависимости.

г) Вычислите теплоемкости $C(T)$ системы и постройте график зависимости C от T.

5.13. *Тепловой эффект, связанный с несферическими ядрами.* Ядра атомов в кристаллической решетке некоторого твердого тела имеют спин 1. Как учит квантовая механика, каждое ядро может находиться в одном из трех квантовых состояний, характеризуемых квантовым числом m, где $m=+1$, 0 или -1. Это квантовое число измеряет проекцию ядерного спина на кристаллическую ось твердого тела. Так как в общем случае распределение электрического заряда в ядре не является сферически симметричным, а имеет вид эллипсоида, энергия ядра зависит от ориентации спина по отношению к неоднородному электрическому полю в месте расположения ядра. Таким образом, ядро имеет одну и ту же энергию $E=\varepsilon$ в состоянии $m=1$ и $m=-1$ и другую энергию в состоянии $m=0$, которую можно принять за нулевую ($E=0$).

а) Получите выражение для ядерного вклада в среднюю внутреннюю энергию моля твердого тела. Как этот вклад зависит от абсолютной температуры?

б) Нарисуйте примерную кривую зависимости от температуры ядерной части молярной удельной теплоемкости твердого тела. Произведите точное вычисление этой зависимости и найдите предельное значение для больших T.

Обсуждаемый нами эффект весьма невелик. Он может, однако, оказаться важным при измерениях теплоемкости некоторых веществ при очень низких температурах (например, для металлического индия, так как ядра In^{115} заметно отклоняются от сферической симметрии).

5.14. *Тепловое взаимодействие между двумя системами.* Рассмотрим систему A (например, кусок меди) и систему B (например, сосуд с водой), которые вначале находились в равновесии при температурах T_A и T_B соответственно. В интересующей нас области температур объем системы остается неизменным и соответствующие теплоемкости C_A и C_B не зависят от температуры. Затем между системами устанавливается тепловой контакт и они достигают конечного равновесного состояния при некоторой абсолютной температуре T.

а) Воспользуйтесь условием сохранения энергии для определения конечной температуры T. Выразите ваш ответ через T_A, T_B, C_A и C_B.

б) Воспользуйтесь равенством (31), чтобы вычислить изменения энтропии ΔS_A системы A и ΔS_B системы B. Используйте полученный результат для вычисления полного изменения энтропии $\Delta S=\Delta S_A+\Delta S_B$ составной системы при переходе из начального состояния (системы в отдельности находятся в равновесии) в конечное (обе системы находятся в равновесии друг с другом).

в) Докажите, что ΔS не может быть отрицательным и что $\Delta S=0$, только если $T_A=T_B$. [Указание. Вы можете воспользоваться неравенством $\ln x \leqslant x-1$, доказанным в (М.15) или, что эквивалентно, неравенством $\ln(x^{-1}) \leqslant -x+1$.]

5.15. *Изменения энтропии при различных способах передачи тепла.* Удельная теплоемкость воды равна 4,18 *дж·г*$^{-1}$·*град*$^{-1}$.

а) Килограмм воды при 0° С приведен в контакт с большим тепловым резервуаром с температурой 100° С. Как изменится энтропия воды после достижения температуры резервуара? Как изменится энтропия теплового резервуара? Энтропия полной системы, состоящей из воды и резервуара?

б) Чему равно изменение энтропии составной системы, если вода нагревается от 0 до 100° С следующим образом: сначала вода приводится в контакт с резервуаром при температуре 50° С, а затем — с резервуаром, находящимся при температуре 100° С?

в) Покажите, что вода может быть нагрета от 0 до 100° С без изменения энтропии полной системы.

5.16. *Изменение энтропии при плавлении.* Лед и вода находятся в равновесии при температуре 0° С (273° К). Чтобы расплавить 1 моль льда при этой температуре, необходимо количество тепла в 6000 *дж*.

а) Вычислите разность энтропий 1 моля воды и 1 моля льда при температуре 0° С.

б) Найдите отношение числа состояний, доступных воде, к числу состояний, доступных льду, при этой температуре.

5.17. *Практическая работа по калориметрии.* Рассмотрим *калориметр* (прибор для измерения тепла), главной частью которого является медный сосуд весом 750 *г*. Этот сосуд содержит 200 *г* воды, и весь калориметр находится в равновесии при 20° С. Поместим в калориметр 30 *г* льда при 0° С и заключим весь калориметр в теплоизолирующую оболочку. Удельная теплоемкость воды равна 4,18 $дж \cdot г^{-1} \cdot град^{-1}$, а удельная теплоемкость льда 0,418 $дж \cdot г^{-1} \cdot град^{-1}$. Скрытая теплота плавления льда (т. е. количество тепла, необходимое для превращения грамма льда в воду при 0° С) равна 333 $дж \cdot г^{-1}$.

а) Какой станет температура воды после того как лед растает и установится равновесие?

б) Вычислите полное изменение энтропии в этом процессе.

в) Какую работу надо совершить над системой после плавления льда (например, с помощью перемещающегося стержня), чтобы снова довести температуру воды до 20° С?

5.18. *Свободное расширение газа.* На рис. 5.19 схематически показана экспериментальная установка, примененная Джоулем для изучения зависимости внутренней энергии $\bar{E}$ газа от занимаемого им объема. Частью установки является система A, состоящая из закрытого сосуда, разделенного на два объема, в одном из которых находится газ. Опыт заключается в том, что кран, соединяющий оба объема, открывается, и газ занимает весь объем сосуда, постепенно приходя в состояние равновесия. Допустим, что температура воды в результате процесса не изменилась.

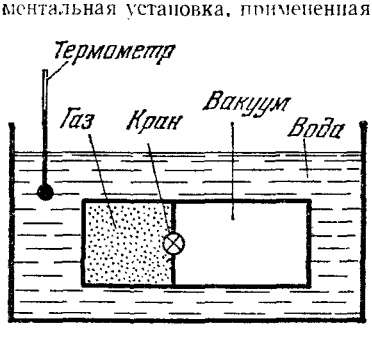

Рис. 5.19. Прибор для изучения свободного расширения газа.

а) Чему равна совершенная над системой A работа? (Стенки сосуда жесткие и объем сосуда, следовательно, не меняется.)

б) Чему равно количество тепла, поглощенного системой A?

в) Чему равно изменение внутренней энергии системы A?

г) Имея в виду, что температура газа не изменилась, какой вывод вы можете сделать из этого опыта о зависимости внутренней энергии газа от объема при фиксированной температуре?

5.19. *Понятие энтропии в применении к теплоемкости сверхпроводящего металла.* Теплоемкость обычных металлов при очень низкой абсолютной температуре выражается формулой $C_n = \gamma T$, где γ — постоянная, характеризующая металл. Если ниже критической температуры T_c металл является сверхпроводником, то в интервале температур $0 \leqslant T \leqslant T_c$ сверхпроводящего состояния теплоемкость описывается приближенной формулой $C_s = \alpha T^3$, где α — некоторая постоянная.

Переход металла из обычного в сверхпроводящее состояние при критической температуре T_c не сопровождается поглощением или отдачей тепла. Отсюда следует, что при этой температуре $S_n = S_s$, где S_n и S_s — энтропии металла в обычном и сверхпроводящем состояниях соответственно.

а) Что можно сказать об энтропиях S_n и S_s в пределе $T \to 0$?

б) Воспользуйтесь ответом на вопрос а) и связью между теплоемкостью и энтропией, чтобы найти соотношение между C_s и C_n при критической температуре T_c.

5.20. *Теплоемкость ансамбля гармонических осцилляторов.* Рассмотрим ансамбль из N слабо взаимодействующих простых гармонических осцилляторов при абсолютной температуре T. (Ансамбль таких осцилляторов является приближенной моделью атомов твердого тела.) Пусть ω — классическая круговая частота каждого осциллятора.

а) Воспользовавшись значением средней энергии, вычисленным в задаче 4.22, найдите теплоемкость C (при фиксированных внешних параметрах) ансамбля таких осцилляторов.

б) Нарисуйте график зависимости теплоемкости C от абсолютной температуры T.

в) Чему равна теплоемкость при высоких температурах, удовлетворяющих неравенству $kT \gg \hbar\omega$?

5.21. *Удельная теплоемкость двухатомного газа.* Рассмотрим идеальный двухатомный газ (например, N_2) при абсолютной температуре T, близкой к комнатной. Эта температура достаточно низка, чтобы молекула почти всегда находилась в низшем колебательном состоянии, но достаточно высока для возбуждения большого числа вращательных состояний.

а) Воспользовавшись результатом задачи 4.23, напишите выражение для средней энергии двухатомной молекулы газа. Эта энергия состоит из кинетической энергии движения центра масс и энергии вращения молекулы вокруг центра масс.

б) Воспользовавшись ответом на задание а), найдите молярную теплоемкость c_V при постоянном объеме для идеального двухатомного газа. Чему равно численное значение c_V?

5.22. *Флуктуация энергии в системе, находящейся в контакте с тепловым резервуаром.* Рассмотрим произвольную систему, находящуюся в контакте с тепловым резервуаром при абсолютной температуре $T = (k\beta)^{-1}$. В задаче 4.18 было показано, исходя из канонического распределения, что $\bar{E} = -(\partial \ln Z/\partial\beta)$, где

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \tag{I}$$

является суммой по всем состояниям системы.

а) Выразите $\overline{E^2}$ через Z, точнее, через $\ln Z$.

б) Дисперсия энергии $\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2}$ равна $\overline{E^2} - \bar{E}^2$ (см. задачу 2.8). Используя это равенство и ответ на пункт а), покажите, что

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial\beta}. \tag{II}$$

в) Покажите, что стандартное отклонение $\underset{\sim}{\Delta} E$ энергии можно весьма общим образом выразить через теплоемкость C системы (при фиксированных внешних параметрах):

$$\underset{\sim}{\Delta} E = T\,(kC)^{1/2}. \tag{III}$$

г) Пусть рассматриваемая система является идеальным одноатомным газом, состоящим из N атомов. Воспользуйтесь (III), чтобы выразить $\underset{\sim}{\Delta} E/\bar{E}$ через N.