

## 2.5. Статистическая интерпретация тепла

Изотермическая («скрытая») теплота, поскольку она не зависит от пути процесса и поскольку в связи с этим она может рассматриваться как вид энергии (связанная энергия), играет большую роль не только в термодинамике, но и в статистической механике. Здесь уместно отметить, что некоторые физики, работающие в области статистической механики, так привыкли иметь дело преимущественно с изотермической теплотой, что подчас готовы отождествить свойства изотермического тепла с теплотой вообще. Больцман (в 1871 г.) и позже Эренфест (в 1914 г.) показали, что изотермический элемент тепла статистически может быть интерпретирован следующим образом. Пусть  $N_i$  есть число молекул тела, которые имеют энергию в пределах от  $\varepsilon_i$  до  $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$  ( $N_i$  — число молекул, находящихся в  $i$ -й «фазовой» ячейке). Представим себе теперь, что рассматриваемое тело испытывает элементарно малое изменение состояния, заключающееся, в частности, в том, что энергия всех молекул, находящихся в какой-либо фазовой ячейке, например в  $i$ -й ячейке, меняется на некоторую элементарно малую величину, например для  $i$ -й ячейки на величину  $d\varepsilon_i$  вследствие затраты работы на изменение какого-либо «силового», независимого от температуры параметра, определяющего при заданной температуре энергию тела. Тогда общее изменение энергии тела складывается из двух частей

$$dU = \sum N_i \cdot d\varepsilon_i + \sum \varepsilon_i \cdot dN_i. \quad (2.3)$$

Здесь знак  $\Sigma$  указывает суммирование по всем фазовым ячейкам. Первый член в правой части уравнения (2.3) по ходу рассуждений Больцмана и Эренфеста означает элемент изотермической работы, производимой в связи с воздействием на какой-либо «силовой» параметр, определяющий наряду с температурой энергию тела. Но когда такое воздействие произведено, то может оказаться, что в новом состоянии наивероятнейшее распределение молекул по фазовым ячейкам характеризуется, при той же температуре, уже другими числами молекул, чем ранее существовавшие. Вследствие этого восстановление равновесия в новом состоянии будет сопровождаться некоторым перераспределением молекул, так что, например, в  $i$ -й ячейке число молекул изменится на  $dN_i$ , а стало быть, энергия, приходящаяся на долю этой ячейки, изменится на величину, определяемую вторым членом в (2.3). Поскольку первый член правой части (2.3) представляет собой элемент изотермической работы, то, следовательно, второй член означает элемент изотермического тепла.

В обстоятельной книге Герцфельда «Кинетическая теория материи» (русский перевод 1935 г., стр. 159—161) формула (2.3) освещена так, что у читателя создается ошибочное впечатление, будто она дает универсальные выражения для элементов тепла и работы, пригодные не только при изотермическом изменении состояния, но вообще при каком угодно изменении состояния. В действительности, например, при адиабатном процессе, когда  $Q = 0$ , сумма  $\sum N_i d\varepsilon_i$  не равна нулю и, стало быть, не означает элемента тепла. При адиабатном процессе указанная сумма в простейших случаях определяет прирост молекулярно-кинетической энергии, но и это не всегда имеет место, так как, например, при воздействии на молекулярное поле перераспределение молекул по фазовым ячейкам приводит к изменению не только молекулярно-кинетической, но также и молекулярно-потенциальной энергии. Упомянутое освещение формулы (2.3) не приводит Герцфельда к ошибочным выводам потому, что в последующем он рассматривает только изотермические приложения формулы.

В некоторых фундаментальных руководствах по статистической механике встречаются еще более упрощенные трактовки понятия тепла, свидетельствующие о крайней небрежности авторов в пояснении основных термо-

динамических понятий. Так, например, в книге Бриллюэна «Квантовая статистика» (русский перевод 1934 г., стр. 92) читаем: «Количество теплоты со статистической точки зрения есть энергия неупорядоченного движения составных элементов тела (атомов, молекул)». Это отождествление теплоты и молекулярно-кинетической энергии основано на совершенно ошибочной мысли, что наибольшее количество тепла, которое может быть отдано телом при охлаждении, якобы равно энергии хаотического движения частиц тела. В действительности количество тепла, которое тело отдает при охлаждении, как известно, зависит в высокой мере от условий, в которых происходит охлаждение. Известно, что в зависимости от обстоятельств, в которые поставлено охлаждающееся тело, количество отданного телом тепла может быть больше или меньше содержащегося в теле запаса молекулярно-кинетической энергии. Например, при конденсации газа отдача тепла происходит главным образом за счет убыли молекулярно-потенциальной энергии тела, а не за счет уменьшения молекулярно-кинетической энергии.

Ясно, что в случае идеального газа (когда наибольшая теплота, которая может быть отдана газом, охлаждаемым при неизменном объеме, равна энергии движения частиц) отождествление тепла и молекулярно-кинетической энергии может при осторожном отношении к выкладкам не привести к каким-либо ошибкам; тем не менее и здесь такое отождествление остается принципиально не чем иным, как путаницей в понятиях. Книге Бриллюэна эта путаница в понятиях мало вредит, так как отмеченное отождествление тепла и молекулярно-кинетической энергии там использовано только в отношении идеальных газов, а случаи, где подобное отождествление неизбежно привело бы к абсурду, Бриллюэн не рассматривает.

## 2.6. Теплота и работа

На примере механики мы знаем, что уточнение основных понятий играет немаловажную роль в развитии наук. Уточнение понятия тепла насущно необходимо. Мы видели, что если о тепле говорят как о чем-то, что содержится в теле, то в этом сказывается все еще не изжитое в терминологии влияние теории теплорода. Мы видели, что длительное время словом «теплота» пользовались для обозначения теплового движения, внутренней энергии, а также и для обозначения молекулярно-кинетической энергии. Мы видели, что в статистике особые свойства изотермической («скрытой») теплоты, или так называемой «связанной энергии», нередко приписывают теплу вообще. От всех этих ошибочных представлений нужно отказаться и принять единственно правильное понимание тепла («теплового действия») как особой формы передачи энергии и количества тепла как энергии, передаваемой в этой особой форме. Я твердо убежден, что никакая другая точка зрения на тепло не может быть строго согласована с термодинамикой.

Надо прежде всего провести грань раздела между понятием «виды энергии», с одной стороны, и более родственными друг другу понятиями «теплота» и «работа» — с другой. Любой вид энергии является однозначной функцией состояния тела. *Энергия не зависит от пути перехода тела из одного состояния в другое.* Говорить о каких-то таких видах энергии, для которых существует зависимость от пути перехода («тепловая энергия»), — это бессмыслица и с физической и с математической точек зрения. Известно, что работа и теплота в высокой мере зависят от пути процесса. Зависимость от пути процесса не есть второстепенное свойство работы и тепла; напротив, это их основное неотъемлемое свойство. Благодаря ему *мысль о работе и тепле должна быть ассоциирована с представлением о процессе, сущность которого заключается в передаче энергии.* Работа и теплота представляют собой две, с точки зрения термодинамики, единственно возможные формы передачи энергии от одного тела к другому.