

§ 5. Абсолютная температура

Отношение абсолютных температур T_1 и T_2 тепловых резервуаров $R_1(\theta_1)$ и $R_2(\theta_2)$ определяется соотношением

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2), \quad (2.5)$$

где η — к. п. д. обратимого цикла Карно, действующего между двумя тепловыми резервуарами. Согласно соотношению (2.1), температура, показываемая идеальным газовым термометром, совпадает с абсолютной температурой. Чтобы однозначно определить абсолютную температурную шкалу, необходимо задать значение температуры в некоторой опорной точке. Когда в качестве такой точки выбрана тройная точка

$$T_{\text{тройной точки воды}} = 273,16^\circ\text{K},$$

то шкала называется температурной шкалой Кельвина. В дальнейшем мы всюду, за исключением особо оговоренных случаев, будем пользоваться абсолютной температурной шкалой.

ОТСТУПЛЕНИЕ 4

Абсолютная температура. Абсолютной температурной шкалой называют температурную шкалу, которая определяется термодинамическим методом таким образом, что она не зависит от выбора термометрического вещества. Нулевая точка этой шкалы определяется как наименьшая термодинамически возможная температура. Абсолютная шкала температуры, которая используется в теплотехнике в настоящее время, была введена лордом Кельвином (Вильямом Томсоном) в 1848 г. и поэтому называется также шкалой Кельвина.

Для однозначного определения шкалы мы можем воспользоваться любым из следующих двух способов. Первый из них основан на использовании двух фиксированных точек, лежащих выше нуля, причем разности температур, отвечающих этим точкам, приписывается определенное значение. Другой способ заключается в использовании одной фиксированной точки, которой приписывается определенное численное значение температуры. До недавнего времени калибровка температурной шкалы Кельвина производилась по двум фиксированным точкам: точке плавления льда $T_0^\circ\text{K}$ и точке кипения $T_0 + 100^\circ\text{K}$ чистой воды при давлении в одну стандартную атмосферу ($101\,325$ ньютон/м²). Величину T_0 можно измерить с помощью газового термометра. При низких давлениях уравнение состояния реального газа можно записать в виде

$$pV = \alpha + \kappa p.$$

Измерим величины p , V , α и κ в двух вышеназванных фиксированных точках. Полагая α равным nRT , находим

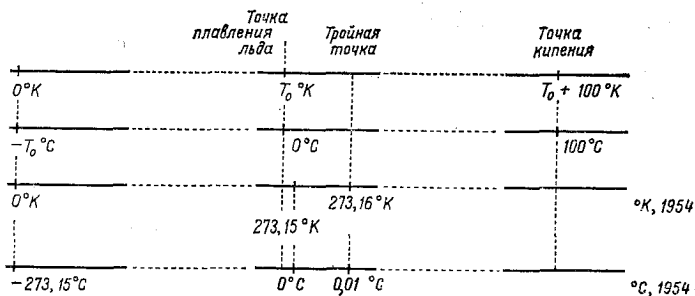
$$T_0 = \frac{100\alpha_0}{\alpha_{100} - \alpha_0}.$$

Полагая $T_0 = 0$, получаем термодинамическую температурную шкалу Цельсия. Отсюда следует, что $-T_0$ °C является абсолютным нулем при измерении в этой температурной шкале.

Точные исследования в области газовой термометрии, проведенные французским ученым Шапюи (P. Chappuis) между 1887 и 1917 гг., дали значение T_0 , лежащее между 273,048 и 273,123. Под влиянием этой работы к 1942 г. было проведено более 100 определений значения T_0 . Среди них отметим высокую точность результатов Хойзе (W. Heuse) и Отто (J. Otto) в Германии, Кеззома (W. H. Keesom) и др. в Нидерландах, Битти (J. A. Beattie) и др. в США и Киносита (M. Kinoshita) и Оиси (J. Oishi) в Японии. Найденные ими значения лежат между 273,149 и 273,174.

Учитывая эти результаты, а также то обстоятельство, что значение тройной точки чистой воды очень близко к 0,0100° C, Десятая генеральная конференция мер и весов в 1954 г. постановила считать тройную точку воды фиксированной точкой, которой соответствует температура 273,16. Эта конференция также запово определила термодинамическую температурную шкалу Цельсия следующим образом: $t^\circ\text{C} = T - 273,15$, где T — значение абсолютной температуры, установленное конференцией. Нуль новой термодинамической температуры Цельсия отличается от точки плавления льда примерно на 0,0001°.

Для обычных целей различием между новым и старым определением шкалы можно полностью пренебречь. Однако в тех случаях, когда абсолютная величина температуры должна быть определена с точностью $\sim 10^{-4}$ град, необходимо учитывать эту разницу.



З а м е ч а н и е. Из определения (2.5) следует, что соотношение

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.6)$$

справедливо для любого обратимого цикла Карно, так же как и соотношение (2.1). Для того чтобы определение (2.5) было возможно, необходимо доказать, что

$$1 - \eta(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_2), \quad (2.7)$$

где

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)}. \quad (2.8)$$

Убедившись в справедливости соотношения (2.8), мы сможем с помощью равенства $T(\theta) = Cg(\theta)$, где C — постоянная, связать температуру θ с абсолютной температурной шкалой T .

Доказательство соотношения (2.8). Рассмотрим три цикла Карно C_{12} , C_{23} и C_{13} , изображенных на фиг. 22. Каждый из этих циклов действует между двумя из трех резервуаров R_1 , R_2 и R_3 . На фиг. 22 введены обозначения количеств тепла, получаемых из каждого теплового резервуара, и работы, совершаемой над термостатом.

Из первого закона термодинамики следует, что

$$A_{12} = Q_1 - Q_2, \quad A_{23} = Q_2 - Q_3,$$

$$A_{13} = Q_1 - Q_3.$$

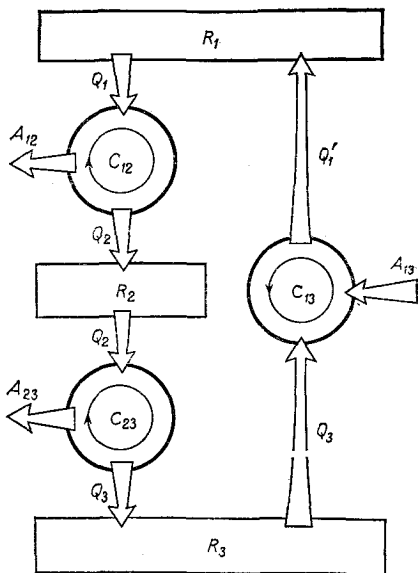
Согласно фиг. 22, цикл C_{13} является холодильным. Очевидно, что

$$Q_1 - Q_1' = A_{12} + A_{23} - A_{13} = 0,$$

так как если $Q_1 - Q_1' > 0$, то полная работа будет совершаться только за счет охлаждения резервуара R_1 , что противоречит принципу Томсона. Если же $Q_1 - Q_1' < 0$, то, обратив систему, мы получаем такое же противоречие принципу Томсона. Следовательно, должно иметь место равенство $Q_1 = Q_1'$. Отсюда вытекает соотношение

$$f(\theta_1, \theta_3) = \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \frac{Q_3}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3).$$

Решение этого уравнения имеет форму (2.8).



Ф и г. 22.

ОТСТУПЛЕНИЕ 5

Международная практическая температурная шкала. Теоретически для калировки всей температурной шкалы Кельвина достаточно располагать определением температуры тройной точки чистой воды (273,16° К). Однако с практической точки зрения термодинамические способы, необходимые для точного измерения температуры, слишком трудоемки, поэтому нужны практические стандарты, которые позволяли бы сравнительно легко производить достаточно точное определение температуры. Такой стандарт был установлен Седьмой

генеральной конференцией мер и весов в 1927 г. и усовершенствован в 1948 и 1960 гг. Определяемая им шкала температур известна под названием Международной практической температурной шкалы. Температура, измеренная с помощью этой шкалы, выражается в градусах Цельсия и обозначается $^{\circ}\text{C}$ (Int. 1948). Иногда мы будем обозначать ее $t_{\text{межд}}$. Международная практическая температура Кельвина $T_{\text{межд}}$ определяется соотношением $T_{\text{межд}} = t_{\text{межд}} + 273,16$ и обозначается $T^{\circ}\text{K}$ (Int. 1948)¹⁾.

Международная практическая температурная шкала 1948 г. основана на шести фиксированных значениях температуры; кроме того, в ней используется метод интерполяции в четырех интервалах температур. Ниже приводятся фиксированные значения температур:

Точка кипения кислорода	$-182,97^{\circ}\text{C}$ (Int. 1948)
Тройная точка воды	0,01
Точка кипения воды	100
Точка кипения серы	444,6
Точка затвердевания серебра	960,8
Точка затвердевания золота	1063

Вместо точки кипения серы можно использовать точку затвердевания цинка ($419,505^{\circ}\text{C}$). Все эти величины, за исключением тройной точки воды, берутся при давлении в одну стандартную атмосферу.

Для определения всего диапазона температур используется следующий интерполяционный метод:

а) Интервал $0-630,5^{\circ}\text{C}$ (точка затвердевания сурьмы). Температура $t^{\circ}\text{C}$ (Int. 1948) определяется соотношением

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2),$$

где R_t — электрическое сопротивление платиновой проволоки, которая используется в качестве стандартного термометра сопротивления при температуре t . Величины R_0 , A и B должны определяться из значений R_t в тройной точке воды, точке кипения воды и точке кипения серы.

б) Интервал $-182,97^{\circ}\text{C}$ (точка кипения кислорода) — 0° . Температура t определяется соотношением

$$R_t = R_0 [1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3],$$

где R_0 , A и B имеют то же значение, что и в интервале «а», а постоянная C определяется из значения R_t в точке кипения кислорода.

в) Интервал $630,5-1063^{\circ}\text{C}$ (точка затвердевания золота). Температура t определяется соотношением

$$E = a + bt + ct^2,$$

где E — э. д. с. платино-платинородиевой термопары, у которой один контакт поддерживается при 0°C , а другой — при температуре t . Константы a , b и c определяются из значений E при $630,5^{\circ}\text{C}$, в точке затвердевания серебра и точке затвердевания золота.

г) Выше 1063°C (точка затвердевания золота). Температура t определяется соотношением

$$\frac{J_t}{J_{\text{Au}}} = \frac{\exp [C_2/\lambda (t_{\text{Au}} + T_0)] - 1}{\exp [C_2/\lambda (t + T_0)] - 1},$$

¹⁾ В отечественной литературе иногда пользуются обозначениями $^{\circ}\text{C}$ (МПТШ 1948) и $T^{\circ}\text{K}$ (МПТШ 1948). — *Прим. перев.*

где J_t и J_{Au} — спектральная интенсивность излучения на длине волны λ черного тела, имеющего соответственно температуру t и t_{Au} (точка затвердевания золота), $T_0 = 273,16$, $C_2 = 0,01438$ м.град, а длина волны λ выражена в метрах.

Детальное описание других экспериментальных условий приводится в книге [1].

В качестве вспомогательных стандартов в добавление к шести вышеназванным точкам рекомендуется еще около двадцати фиксированных точек: точка затвердевания углекислого газа ($-78,5^\circ$ С), точка затвердевания ртути ($-38,87^\circ$ С), точка плавления вольфрама (3380° С) и т. д. — все при давлении в одну атмосферу.

Ниже точки кипения кислорода у нас еще нет международного стандарта. Однако экспериментаторы, работающие при очень низких температурах, пользуются температурной шкалой, основанной на уравнении давления паров He^4 и He^3 .

Определение практической шкалы было проделано очень тщательно, поэтому она с очень высокой степенью точности дает приближение к абсолютной температурной шкале 1954 г. Однако в принципе в любой точке эти шкалы могут отличаться друг от друга. Проведенное в США их сравнение дало для точки кипения воды $99,994^\circ$ С (термодинамическая шкала 1954 г.), в то время как в Международной практической шкале она равна 100° С (Int. 1948).

§ 6. Неравенство Клаузиуса для произвольного цикла

Если система совершает циклический процесс, при котором она находится в контакте с термостатом и поглощает теплоту Q_i ($i = 1, 2, \dots, n$) из теплового резервуара R_i с температурой $T_i^{(e)}$, то справедливо неравенство

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0. \quad (2.9)$$

Суммирование можно заменить интегрированием, если изменение состояния происходит непрерывно. Тогда (2.9) принимает вид

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq 0. \quad (2.10)$$

Доказательство. Введем вспомогательные источники тепла R_0 (с температурой T_0) и циклы Карно C_1, C_2, \dots, C_n . Цикл C_i действует между R_0 и i -м тепловым резервуаром R_i . Пусть Q_i — теплота, поглощенная циклом C_i от R_0 , а A_i — работа, совершаемая окружающей средой, когда цикл C_i действует таким образом, что передает резервуару R_i теплоту Q_i . С помощью (2.5) получаем

$$Q_i = Q_i \frac{T_0}{T_i^{(e)}} \quad \text{и} \quad A_i = Q_i - Q_i = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i^{(e)}} \right).$$