

Графически в диаграмме ( $p, v$ ) работа равновесного расширения изображается площадью, которая расположена под кривой  $p = f(v)$ , характеризующей «путь перехода». Площадь, изображающую работу, принято рассматривать как величину алгебраическую — положительную, если тело расширяется, производя работу ( $\delta A > 0$ ), и отрицательную, если тело сжимается, потребляя работу ( $\delta A < 0$ ).

### 1.5. Тепловое равновесие и температура

Температура является важнейшим термодинамическим параметром. Своим существованием температура как величина обязана статистической закономерности, господствующей над молекулярными явлениями. Законы статистики обуславливают особый вид равновесия — *тепловое равновесие* тел, а факт теплового равновесия влечет представление о *температуре*.

Если бы тело человека было не восприимчиво к ощущениям тепла и холода, то «степень нагретости» как понятие физиологическое для нас не существовало бы (как не существует, например, физиологического восприятия «степени намагниченности»). Но это не отразилось бы на физическом смысле разности температур как меры отклонения тел от теплового равновесия друг с другом. Неизменной осталась бы также роль, которую температура играет в явлениях природы и в технике, хотя в обыденной жизни, в быту она заняла бы менее заметное место, такое как показания барометра.

В физике для характеристики степени отклонения тела от состояния равновесия служит понятие о «разности уровней». Это понятие иногда имеет геометрический смысл (разность высот), но чаще — энергетический (разность потенциалов). Понятие «разность уровней» универсально, но конкретное его содержание неодинаково для разных видов равновесия. В случае отклонения от состояния теплового равновесия «разностью уровней» служит разность температур. Поэтому между температурой и потенциалом существуют некоторые черты сходства. Но тепловое равновесие по самой сути своей (по статистической своей основе) отлично от других видов равновесия. Поэтому аналогия между температурой и потенциалом поверхностна; все действительно важные и интересные свойства температуры начинаются там, где эта аналогия кончается.

Во избежание недоразумений нужно пояснить здесь смысл некоторых слов, которые будут часто встречаться.

Про тела говорят, что они приведены к *термическому соприкосновению*, если тем или иным способом для них обеспечена возможность теплообмена, причем, однако, вещества, входящие в состав одного тела, не могут проникать внутрь другого. Можно представить себе, что при термическом соприкосновении тела остаются разъединенными теплопроводной *диатермической* перегородкой, непроницаемой для веществ, входящих в состав этих тел, и химически индифферентной по отношению к ним. Заметим, что нет необходимости, чтобы тела, заключенные в теплопроводные оболочки, непосредственно примыкали друг к другу. Тепловое излучение обеспечивает возможность теплообмена и тогда, когда они разъединены и находятся в пустоте или в среде, проницаемой для лучистой энергии.

Когда возможность теплообмена устранена, говорят, что тела *термически изолированы*. Можно представить себе при этом, что каждое тело заключено в оболочку, непроницаемую для тепла (в *адиабатную оболочку*).

Если два или несколько тел приведены в термическое соприкосновение друг с другом и если тела эти, будучи изолированы от окружающего мира, пребывают в равновесии (в том смысле, что никакими измерениями не может быть обнаружено изменение с течением времени их состояния), говорят, что они находятся в *тепловом равновесии*. Можно сказать также, что они находятся в *термическом*, или *температурном*, *равновесии*. Эти три термина равнозначны.

Если вдуматься в только что приведенное определение понятия теплового равновесия, то станет ясно, почему факт теплового равновесия обязывает нас ввести представление о температуре. Предположим, что температура пока еще не входит в число величин, способы измерения которых нам известны. Чтобы решить вопрос, достигнуто ли тепловое равновесие или нет, надо мобилизовать все доступные нам способы измерения и с их помощью проконтролировать, не изменяются ли во времени объем тел, давление, наэлектризованность, намагниченность и другие величины. Если все они неизменны, значит, имеется тепловое равновесие; если хотя бы одна из этих величин изменится, значит, тепловое равновесие еще не достигнуто. Научившись измерять разность температур, мы приобретаем возможность при решении поставленного вопроса заменять одним этим измерением всю совокупность измерений всех остальных величин, характеризующих состояние тел.

Из сделанных определений следует, что при теплообмене без теплового равновесия происходит изменение по меньшей мере одного из параметров состояния, не считая температуры. Иначе говоря, когда какое-либо тело нагревается или охлаждается, непременно *должна изменяться помимо температуры еще хотя бы одна из величин, характеризующих состояние тела*. Это, во-первых, позволяет установить способы измерения температуры; во-вторых, приводит нас к теореме о существовании *уравнения состояния*, т. е. к утверждению, что для любого тела всегда существует некоторая функциональная зависимость между температурой и всеми остальными параметрами, определяющими состояние тела.

Все важнейшие способы измерения температуры могут считаться основанными на двух следующих аксиомах о тепловом равновесии.

Возьмем какие угодно и сколько угодно тел, обеспечим между ними возможность теплообмена и изолируем их от посторонних воздействий. Рано или поздно между ними неизбежно установится тепловое равновесие. Эта истина известна всякому, она подтверждается повседневно наблюдаемыми фактами. Это — *первая аксиома* о тепловом равновесии.

Приведем холодный ртутный термометр в соприкосновение с одной лишь каплей горячей воды. Ртуть едва начнет расширяться, как вода уже остынет. Если термометр был выставлен перед тем на мороз, капля может превратиться в крупинку льда. Опуская холодный термометр в большой сосуд с горячей водой, мы замечаем, что тепловое равновесие устанавливается без того, чтобы состояние воды заметно изменилось. Если вместо небольшого кусочка льда, который успевает растаять в комнате, не вызывая заметного охлаждения воздуха, мы завалим весь пол в комнате крупными глыбами льда, комната промерзнет, тогда как лед лишь увлажнится с поверхности.

Возьмем вообще два любых тела и приведем их в термическое соприкосновение друг с другом, изолировав их от внешних воздействий. Если состояния их не были специально подобраны так, чтобы между ними уже имелось тепловое равновесие, то в связи с теплообменом, как явствует из первой аксиомы, возникнет процесс взаимного приспособления тел друг к другу и в результате состояние каждого из них изменится, причем для каждого тела оно изменится (в некоторых пределах) тем резче, чем в меньшей массе было взято данное тело в сравнении с массой другого тела. Это — *вторая аксиома* о тепловом равновесии.

*Эмпирической температурой* тела называют установленную опытным путем меру отклонения термодинамического состояния тела от состояния теплового равновесия с тающим льдом, находящимся под давлением в одну физическую атмосферу.

Приведенное определение, однако, не полно; в нем ничего не сказано, как и з м е р я е т с я температура. Изберем произвольно одно из веществ; назовем его *термометрическим веществом*. Приведем кусок этого вещества в терми-

ческое соприкосновение с испытуемым телом, температуру которого мы хотим измерить. Предположим, что термометрическое вещество взято в массе, весьма малой в сравнении с массой испытуемого тела. Тогда теплообмен не повлечет за собой заметного изменения состояния испытуемого тела и, следовательно, не изменит существенно его температуру. Температура же термометрического тела будет расти или падать до тех пор, пока не сравняется с температурой испытуемого тела. Поставим термометрическое тело раз и навсегда в такие условия, чтобы все параметры, кроме одного, избранного нами, либо оставались при нагревании и охлаждении неизменными, либо (если им предоставлена возможность изменяться) находились в полной зависимости от избранного параметра. Тогда избранный параметр может служить для установления числового значения эмпирической температуры; поэтому его называют *термометрическим параметром*. Это может быть объем тела, или его давление, или электрическое сопротивление, или какая-либо другая величина.

В 1877 г. Международный комитет мер и весов постановил для установления *нормальной шкалы эмпирической температуры* избрать: в качестве термометрического вещества — водород, в качестве термометрического параметра — давление, в качестве единицы измерения — градус Цельсия. При этом было сделано соглашение: в термометрах, предназначенных для установления нормальной шкалы по относительным приращениям давления водорода, поддерживать при нагревании и охлаждении объем, занятый водородом, строго постоянным и наполнять эти термометры водородом такой плотности, чтобы при температуре таяния льда (при  $0^{\circ}\text{C}$ ) давление водорода в термометре было равно 1000 мм рт. ст. Выбор пал на водородную шкалу потому, что численные значения эмпирической температуры в водородной шкале, установленной указанным образом, отличаются от численных значений абсолютной температуры, о которой речь будет позже, для всех температур почти на одну и ту же величину, а именно

$$T \approx t + 273,15,$$

где  $T$  — абсолютная температура в градусах Цельсия,  $t$  — эмпирическая температура, измеренная по нормальной водородной шкале.

Ртутные, спиртовые и другие термометры градуируют в нормальной шкале водородного термометра; их приводят в тепловое равновесие при различных температурах с водородным термометром и отмечают на них положения столбиков жидкостей при одном градусе, двух градусах и т. д., отсчитанных по водородному термометру. Понятно, что при этом расстояния между смежными черточками на шкале жидкостного термометра окажутся, вообще говоря, уже неодинаковыми. Неудобства, связанные с использованием газовых термометров, были устранены постановлениями международных конференций мер и весов в 1927 и 1944 гг. Этими постановлениями было рекомендовано при калибровке термометров определять температуры по изменению (при нагревании и охлаждении) электрического сопротивления платины; были также детализированы правила термометрии.

Лучшие ртутные термометры позволяют измерять температуру с точностью до одной тысячной доли градуса. В ртутных термометрах, предназначенных для измерения температур в интервале от  $300$  до  $500^{\circ}\text{C}$ , капилляр над ртутью заполняется азотом под давлением нескольких атмосфер. В технике широкое применение имеют ртутно-пружинные термометры, в которых ртуть, заключенная в стальную трубку, при тепловом расширении нажимает на спиральную пружину, соединенную со стрелкой, вращающейся на оси и указывающей численные значения температур по циферблату. Эти термометры часто бывают снабжены длинным капилляром (до 50 м), позволяющим установить температурный циферблат на значительном расстоянии от печи или трубопровода, температура которых измеряется. Для измерения низких температур применяются термометры, содержащие какую-либо жид-

кость, замерзающую при очень низкой температуре. Такой жидкостью часто служит пентан; пентановые термометры пригодны для измерения температур до  $-200^{\circ}\text{C}$  с точностью до десятых долей градуса. Для более точных измерений низких температур обычно пользуются «термометрами сопротивления», действие которых основано на зависимости электрического сопротивления металлов от температуры. Для измерения высоких температур служат электрические пирометры (до  $1700^{\circ}\text{C}$ ), которые позволяют определять температуру по величине электродвижущей силы, возникающей при нагревании места спая двух металлов. Измерение еще более высоких температур осуществляется при помощи оптических пирометров.

### 1.6. Термодинамика идеальных газов

Известно, что для разреженных газов справедливы законы Бойля, Гей-Люсака и Джоуля. По закону Бойля при изотермическом сжатии или расширении газа давление изменяется обратно пропорционально объему, т. е.

$$pv = \text{const.} \quad (1.5)$$

По закону Гей-Люсака нагревание газа на  $1^{\circ}\text{C}$  при постоянном давлении  $p$  влечет за собой его расширение на  $1/273,15$  часть того объема  $v_{0,p}$ , который он занимает при  $0^{\circ}\text{C}$  и при том же давлении  $p$ :

$$v - v_{0,p} = \frac{v_{0,p}}{273,15} t. \quad (1.6)$$

В совокупности законы Бойля и Гей-Люсака дают уравнение Клапейрона — Менделеева

$$pv = \nu RT, \quad (1.7)$$

где  $\nu$  — число молей, содержащихся в объеме  $v$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

На трехосной диаграмме  $(p, v, t)$  уравнение (1.7) изображается поверхностью, каждое сечение которой плоскостью перпендикулярно к оси  $t$ , т. е. каждая изотерма является гиперболой. Нетрудно сообразить, что сама поверхность представляет собой как бы бесконечно высокую гору (рис. 1) с прямолинейным скатом к осям  $p$  и  $v$ , крутизна которого равномерно возрастает, если удаляться по оси  $p$  или  $v$  от начала координат. На рис. 2 изображены изотермы газа по уравнению (1.7) в проекции на координатную плоскость  $(p, v)$ ; возрастающим температурам соответствуют изотермы, более удаленные от начала координат. При вычерчивании был взят равный масштаб для численных значений  $p$  и  $v$ , поэтому изотермы имеют вид равнобоких гипербол. Оси  $p$  и  $v$  служат для всех изотерм асимптотами.

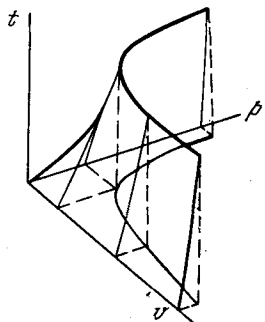


Рис. 1.  $p - v - t$ -поверхность для идеального газа

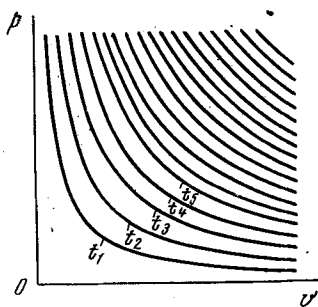


Рис. 2. Изотермы идеального газа ( $t_1 < t_2 < t_3 < \dots$ )