(абсолютную калорию), то нам предстоит сделать соглашение, что температурный уровень T_0 лежит на 1° выше абсолютного нуля.

Конечно, можно поступить и иначе. Можно, например, вовсе не пользоваться калорией как единицей энергии, т. е., иными словами, отождествить абсолютную калорию, скажем, с джоулем и отсюда определить абсолютный градус, как то приращение температуры, которое имеет место, когда 1 *г* воды при стандартных условиях сообщают один джоуль тепла. В этом случае числовые значения энтропии (а также и теплоемкостей) останутся без изменения, но все температурные данные приобретут по абсолютной шкале значения, в 4,184 раз бо́льшие. Подобное соглашение было бы адекватно выбору $T_0 = 0{,}239°$ C выше абсолютного нуля.

Важно заметить, что выбрав какую-либо температуру в качестве температурного уровня, упоминаемого в определении энтропии, мы не вносим этим никаких ограничений в те состояния, которые могут быть нами рассматриваемы. Мы только соглашаемся не пользоваться в наших рассуждениях холодильниками с температурой, меньше T_0; что же касается изучаемого тела, энтропией которого мы интересуемся, то его температура может быть больше или меньше, чем T_0. В обоих случаях доказательство теоремы о минимальной отдаче, приведенное выше, сохраняет силу. Действительно, там сказано, что начальная стадия процесса Карно есть адиабата, по которой изучаемое тело переводят из начального состояния к температуре T_0; но нужно ли для этого адиабатно понижать температуру или, наоборот, адиабатно повышать температуру (например, адиабатно сжимать тело),— этот вопрос преднамеренно был оставлен открытым. Следовательно, экстремальное определение энтропии пригодно для всех состояний любой системы тел, причем система может иметь сколь угодно высокую или сколь угодно низкую температуру.

3.18. Связанная энергия и абсолютная температура

Условимся понимать под *связанной энергией G наименьшее количество тепла, которое надо отнять (в арифметическом смысле) у тела, чтобы равновесно перевести его из рассматриваемого состояния 1 в 0, отнимая тепло при температурах не ниже температуры рассматриваемого состояния 1.* Это определение, с одной стороны, подчеркивает глубокую аналогию связанной энергии с энтропией, но, с другой — указывает и на принципиально важное различие этих величин, заключающееся в том, что связанная энергия таким же образом сопряжена с температурным состоянием тела, как энтропия сопряжена с некоторым универсальным температурным уровнем, играющим роль единицы температурной шкалы. Поскольку в теореме о минимальной теплоотдаче не было сделано никаких ограничений о низшей температуре холодильников, так что в частном случае мы могли бы принять ее равной температуре рассматриваемого тела, то очевидно, что из упомянутой теоремы вытекает не только существование энтропии, но также и существование связанной энергии как функции состояния.

Представлением о связанной энергии можно воспользоваться для дальнейшего логического развития термодинамики в двух направлениях: во-первых, теперь легко показать, что внутренняя энергия всегда может быть представлена как сумма двух термодинамических величин — связанной энергии и свободной энергии; во-вторых, сопоставляя связанную энергию с энтропией, можно совершенно строго обосновать понятие абсолютной температуры. Действительно, из теоремы о минимальной теплоотдаче и из сделанного выше определения связанной энергии мы видим, что связанная энергия *G* измеряется теплотой, отдаваемой телом при равновесном изотермическом переходе из рассматриваемого состояния *1* на адиабату, проведенную через некоторое стандартное состояние *0*. Поскольку при указанном переходе по изотерме и адиабате от *1* к *0* остальная часть внутренней энергии *U* будет отдана не в форме тепла, то, стало быть, она будет отдана в форме работы; назвав эту часть внутренней энергии *свободной энергией* и обозначив ее F, имеем

$$U = F + G. \tag{3.25}$$

В развитом мною методе мне кажется ценным то, что определения энтропии и связанной энергии предшествуют и обособлены от понятия абсолютной температуры. Абсолютную температуру я определяю следующим образом: *степень отклонения термодинамического состояния тела от теплового равновесия с пространством, не содержащим ни вещества, ни лучистой энергии, измеряемая отношением связанной энергии тела к его энтропии, есть абсолютная температура*:

$$T = \frac{G}{S}. \tag{3.26}$$

Понятно, что это определение не может быть дано без обоснования. Предварительно необходимо (и достаточно) доказать важную теорему: для всех изотермических состояний всех тел отношение связанной энергии к энтропии имеет одно и то же значение, всегда положительное, возрастающее при повышении температуры.

Когда эта теорема доказана, то становится очевидным: 1) что отношение связанной энергии к энтропии есть мера температуры; 2) что температурная шкала, построенная по числовым значениям отношения G/S, универсальна, т. е. тождественна для всех «термометрических» тел; 3) что наинизшая возможная в природе температура есть 0° абс.; 4) что упоминаемый в экстремальном определении энтропии температурный уровень T_0 есть 1° абс., так как по определению связанной энергии при температуре T_0 имеем $G_0 = S$.

Чтобы проще было следить за ходом доказательства высказанной выше теоремы, разобьем ее на три утверждения, обоснованию которых будет предшествовать лемма.

Л е м м а. Если при некоторой температуре t_0 теплоты Q_0 и Q'_0 изотермических процессов в системах А и А′ одинаковы, то будут одинаковы теплоты Q и Q' аналогичных изотермических процессов при любой температуре t, поскольку начальные и конечные состояния систем А и А′ остаются на зафиксированных адиабатах.

1-е у т в е р ж д е н и е. Для изотермических состояний одного какого-либо тела (или системы) отношение связанной энергии к энтропии имеет одинаковое, всегда положительное значение, не зависящее от выбора начального состояния, к которому обе эти величины отнесены.

2-е у т в е р ж д е н и е. Для всех термодинамических систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом, отношение связанной энергии к энтропии имеет одинаковое, всегда положительное значение.

3-е у т в е р ж д е н и е. Отношение связанной энергии к энтропии возрастает при повышении температуры.

Ход доказательства я связываю в некоторых местах с графическими представлениями, но так, чтобы они не нарушали общности рассмотрения и служили только для символического обозначения изучаемых процессов.

Д о к а з а т е л ь с т в о л е м м ы. Чтобы доказать справедливость сформулированной выше леммы, заставим систему А описать между зафиксированными адиабатами и изотермами t и t_0 цикл Карно (рис. 11):

$$1 \xrightarrow[t=\text{const}]{} 2 \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 3 \xrightarrow[t_0=\text{const}]{} 4 \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 1.$$

Для этого нужно сообщить системе А теплоту Q при температуре t и отнять теплоту Q_0 при t_0. В качестве теплоотдающего и теплополучающего тела используем систему А′. Когда эта система А′ отдаст системе А теплоту $Q' - Q$, нам придется посредством равновесного адиабатного процесса изменить

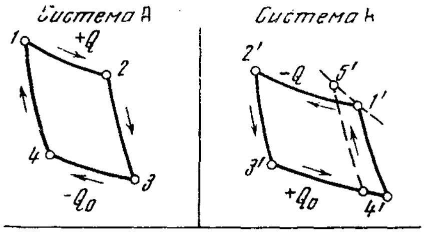


Рис. 11. К доказательству леммы о равенстве теплот аналогичных изотермических процессов

температуру системы А$'$ до t_0. После того как система А$'$ получит при температуре t_0 теплоту $Q_0' = Q_0$, мы адиабатно вернем систему А$'$ к ее исходному значению внутренней энергии. Таким образом, система А$'$ испытывает следующие изменения состояния:

$$1' \xrightarrow[t=\mathrm{const}]{} 2' \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 3' \xrightarrow[t_0=\mathrm{const}]{} 4' \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 5'.$$

При этом о конечном состоянии $5'$ пока мы можем сказать только то, что оно лежит на одном уровне энергии с исходным состоянием $1'$. Лемма верна и доказана, если состояния $5'$ и $1'$ совпадают; в противном случае она неверна. Допустим последнее. Тогда могут быть два случая:

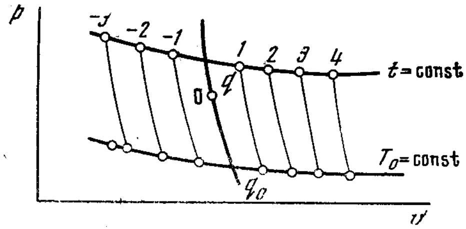
1. Для осуществления изоэнергетического процесса $5' \to 1'$ (завершающего цикл системы А$'$) нужно сообщить системе А$'$ некоторое количество тепла q, причем система А$'$ произведет работу $L = q$.

2. На осуществление процесса $5' \to 1'$ нужно затратить работу L, причем система А$'$ отдаст теплоту $q = L$. Если бы имел место первый случай, то циклы систем А и А$'$ в совокупности отвечали бы перпетуум-мобиле второго рода, так как единственным их результатом было бы превращение тепла q в работу $L = q$. Если бы имел место второй случай, то, проводя все процессы над А и А$'$ в обратном направлении, мы опять-таки получили бы реализацию перпетуум-мобиле второго рода. Значит, состояния $5'$ и $1'$ совпадают и, следовательно, наша лемма доказана.

Доказательство первого утверждения. Из экстремального определения энтропии и связанной энергии и из теоремы о минимальной теплоотдаче явствует, что энтропия S равна теплоте, отдаваемой телом при переходе по изотерме универсального температурного уровня T_0 от адиабаты, проходящей через рассматриваемое состояние 1, к адиабате, проведенной через то «начальное» («стандартное») состояние 0, с которым решено сопоставлять все остальные состояния тела. Аналогично связанная энергия G равна теплоте, отдаваемой телом при переходе из 1 на начальную адиабату по изотерме t, на которой лежит рассматриваемое состояние 1. Для любой системы, каковы бы ни были состояния 1 и 0, знаки S и G всегда одинаковы. Действительно, если оказалось бы, что одна из этих величин отрицательна, тогда как другая положительна, то это означало бы, что имеется возможность построить такой цикл Карно (из отрезков изотерм T_0 и t и адиабат, проходящих через 1 и 0), обходя который в одном направлении система только получила бы тепло на обеих изотермах. Очевидно, что подобный цикл соответствовал бы перпетуум-мобиле второго рода.

Итак, сопоставим отношения G/S для ряда изотермических состояний некоторого тела (или системы). В фигуративной диаграмме проведем изотерму t, объединяющую данный ряд состояний, и вторую изотерму T_0, где T_0 есть упоминаемый в определении энтропии температурный уровень. Проведем через точку, изображающую некоторое начальное состояние 0, адиабату (рис. 12). Для всех состояний, лежащих на этой адиабате, связанная энергия и энтропия, как это следует из самого определения этих величин, равны нулю. Для определенности допустим, что в фигуративной диаграмме

Рис. 12. К доказательству независимости отношения связанной энергии к энтропии от выбора начального состояния систем



переход от начальной адиабаты к состояниям, расположенным правее, связан с затратой тепла. Выберем малое (сколь угодно малое) количество тепла q_0 и пересечем изотермы T_0 и t семейством адиабат, проведенных так, чтобы теплота перехода по нижней изотерме T_0 от любой из этих адиабат к смежной была численно равна выбранной величине q_0; точки пересечения этих адиабат с верхней изотермой t обозначим символами натурального ряда чисел: вправо — со знаком плюс (+ 1, + 2, + 3 и т. д.), влево — со знаком минус (—1, —2, —3 и т. д.). В ряду изотермических состояний (0, 1, 2, 3 и т. д.) при переходе от одного состояния к следующему вправо энтропия возрастает на одну и ту же величину

$$\Delta S_{01} = \Delta S_{12} = \Delta S_{23} = \ldots = q_0;$$

влево — убывает на ту же величину. По доказанной выше лемме ряду равных изотермических теплот q_0 соответствует на другой изотерме t ряд равных по величине теплот q. Следовательно,

$$\Delta G_{01} = \Delta G_{12} = \Delta G_{23} = \ldots = q.$$

В аналогичном ряду состояний влево связанная энергия каждый раз убывает на ту же величину.

Выберем любое из состояний. Пусть положение выбранного состояния определяется положительным или отрицательным числом n. Очевидно, что энтропия тела, взятого в этом состоянии, $S = nq_0$; связанная энергия $G = nq$. Следовательно, частное от деления связанной энергии на энтропию всегда положительно и не зависит от n, т. е. не зависит ни от положения заданного состояния на изотерме, ни от выбора начального состояния, к которому обе эти величины отнесены:

$$\text{при } t = \text{const} \qquad \frac{G}{S} = \text{const и всегда} > 0.$$

Поскольку q_0 могло быть избрано сколь угодно малым, рассмотренный ряд изотермических состояний можно считать сколь угодно тесным.

Доказательство второго утверждения. Пусть даны два каких угодно тела A и A' в состояниях *1* и *1'* при температуре t. Выберем определенным образом, а именно непременно из числа изотермических состояний при температуре t начальное состояние 0 тела A и условимся для всех остальных состояний A относить связанную энергию и энтропию к этому начальному состоянию (рис. 13) Пусть энтропия тела A в состоянии *1* по отношению к *0* равна S, а связанная энергия равна G. В качестве начального состояния *0'* второго тела A' выберем также одно из состояний, лежащих на изотерме t, а именно такое, чтобы по отношению к этому состоянию энтропия S' второго тела в состоянии *1'* была, как и для тела A, равна величине S:

$$S' = S.$$

Таким образом, все четыре состояния (*0* и *1* ; *0'* и *1'*) изотермичны. Проведем через все эти состояния адиабаты и построим изотермы T_0. Теплоты

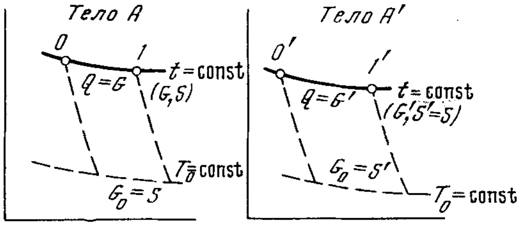


Рис. 13. К доказательству о положительном значении и постоянстве отношения связанной энергии к энтропии для всех термодинамических систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом

перехода по изотермам T_0 (S и S') для обоих тел одинаковы; следовательно, по доказанной выше лемме одинаковы также теплоты перехода с одной адиабаты на другую и по изотермам t, т. е. $G' = G$; значит, отношение G/S равно отношению G'/S'. Мы определенным образом выбрали начальные состояния тел A и A'. Но, как было доказано в предыдущем параграфе, отношение связанной энергии к энтропии не зависит от выбора начального состояния и одинаково для всех изотермических состояний тела A. То же можно сказать и про тело A'. Поэтому, обнаружив равенство $G/S = G'/S'$ применительно к двум нарочито выбранным начальным состояниям тела A и A', мы вправе считать строго доказанным, что для всех изотермических состояний этих тел при любом выборе начальных состояний отношение связанной энергии к энтропии одинаково и всегда является величиной положительной.

Доказательство третьего утверждения. Пусть дано какое-либо тело A в состоянии 1 при температуре t_1; пусть связанная энергия тела в этом состоянии по отношению к 0 равна положительной величине G_1, а энтропия равна S_1. Подвергнем тело A такому равновесному адиабатному процессу $1 \to 2$, который сопровождается повышением температуры: $S_2 = S_1$, $t_2 > t_1$ (рис. 14). Докажем, что G_2 больше, чем G_1.

С этой целью переведем тело изотермически при температуре t_2 из 2 на начальную адиабату, проходящую через точку 0. При этом тело A отдает теплоту G_2. Далее, равновесно и адиабатно понизим температуру тела до t_1 и затем изотермически при t_1 вернем тело в исходное состояние 1, при этом тело A получит теплоту G_1. Если G_2 меньше, чем G_1, то в результате описанного цикла мы имели бы превращение тепла ($G_1 - G_2$), заимствованного у холодильника, в работу, т. е. имели бы перпетуум-мобиле второго рода. Если G_2 равно G_1, то единственным результатом описанного цикла был бы перенос тепла $G_1 = G_2$ от холодильника к нагревателю, что опять-таки невозможно.

Таким образом, доказано, что G_2 больше, чем G_1; а так как состояния 2 и 1 лежат на одной адиабате ($S_2 = S_1$), то, следовательно, G_2/S_2 больше, чем G_1/S_1. Несущественно, что мы выбрали состояния 2 и 1 так, чтобы они лежали на одной адиабате. Действительно, поскольку отношение G_2/S_2 одинаково для всех состояний на изотерме t_2, и G_1/S_1 одинаково для всех состояний на изотерме t_1, то значит, доказано, что отношение G/S всегда монотонно возрастает при повышении температуры.

Таким образом доказательство теоремы об абсолютной температуре можно считать завершенным.

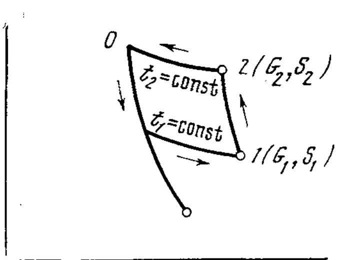


Рис. 14. К доказательству возрастания отношения связанной энергии к энтропии при повышении температуры системы