

сона — Планка или постулат Клаузиуса. Если исходить из постулата Томсона — Планка, то доказательство следует вести так. Выберем целые числа m и m' так, чтобы $Q_1 - Q'_1 = 0$. Этого всегда можно достигнуть. Действительно, $Q_1 = mq_1$, $Q'_1 = m'q'_1$, где q_1 — количество тепла, полученное первой машиной от нагревателя в результате одного цикла, а q'_1 — количество тепла, отданное тому же нагревателю второй машиной также в результате одного цикла. Если величины q_1 и q'_1 соизмеримы, то всегда можно подобрать целые числа m и m' так, чтобы $mq_1 - m'q'_1 = 0$, т. е. $Q_1 - Q'_1 = 0$. Если же эти величины не соизмеримы, то целые числа m и m' можно выбрать настолько большими, чтобы это равенство выполнялось с какой угодно заранее заданной точностью. Поэтому физически всегда возможно выбрать целые числа m и m' так, чтобы $Q_1 - Q'_1 = 0$. Тогда результат кругового процесса представится в следующем виде:

Состояние нагревателя не изменилось.

Холодильник отдал тепло $(Q'_2 - Q_2) = (\eta - \eta') Q_1 > 0$.

Машина совершила работу $\eta Q_1 - \eta' Q'_1 = (\eta - \eta') Q_1 > 0$.

Таким образом, единственным результатом кругового процесса будет производство работы $(\eta - \eta') Q_1 > 0$ за счет эквивалентного количества тепла, заимствованного от холодильника. Это процесс Томсона — Планка, возможность которого противоречит постулату второго начала термодинамики. Поэтому предположение $\eta > \eta'$ неверно. Точно так же неверно предположение $\eta' > \eta$. Чтобы убедиться в этом, надо заставить вторую машину пройти цикл Карно в прямом, а первую — в обратном направлении и повторить наше рассуждение. Следовательно, $\eta = \eta'$, и теорема Карно доказана.

3. Поучительно получить неравенство (37.2) из постулата Клаузиуса.

Если в основу доказательства положить постулат Клаузиуса, то рассуждение немого изменится. Выберем целые числа m и m' так, чтобы работа, выполненная обеими машинами, равнялась нулю: $\eta Q_1 - \eta' Q'_1 = 0$. Тогда результат кругового процесса представится в виде:

нагреватель получил тепло $Q'_1 - Q_1 = \frac{\eta - \eta'}{\eta'} Q_1 > 0$,

холодильник отдал тепло $Q'_2 - Q_2 = (1 - \eta') Q'_1 - (1 - \eta) Q_1 = Q'_1 - Q_1 > 0$.

Никаких других изменений не произошло. Единственным результатом процесса получился переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому. Это противоречит постулату Клаузиуса, что и доказывает теорему Карно.

§ 31. Термодинамическая шкала температур

1. В 1848 г. Вильям Томсон (лорд Кельвин) указал, что теоремой Карно можно воспользоваться для построения рациональной температурной шкалы, совершенно не зависящей от индивидуальных особенностей термометрического вещества и устройства термометра.

Из теоремы Карно следует, что к. п. д. цикла Карно может зависеть только от температур нагревателя и холодильника. Обозначим буквами t_1 и t_2 эмпирические температуры нагревателя и холодильника, измеренные каким-либо термометром (например, газовым, ртутным, термометром сопротивления и т. п.). Тогда

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2), \quad (31.1)$$

где $f(t_1, t_2)$ — универсальная функция выбранных эмпирических температур t_1 и t_2 . Ее вид совершенно не зависит от устройства машины Карно и от рода используемого рабочего вещества. Этим обстоятельством и воспользовался

Вильям Томсон, предложивший применить цикл Карно для построения температурной шкалы.

2. Чтобы построить *термодинамическую шкалу температур*, введем более простую универсальную функцию температур t_1 и t_2 :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2). \quad (31.2)$$

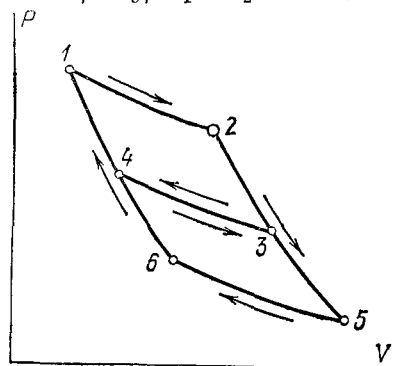


Рис. 26.

Эта функция легко выражается через прежнюю функцию $f(t_1, t_2)$.

Определим общий вид функции $\varphi(t_1, t_2)$. С этой целью возьмем три тепловых резервуара, температуры которых поддерживаются постоянными. Эмпирические температуры этих резервуаров обозначим t_1, t_2, t_3 соответственно. Используя их в качестве нагревателей и холодильников, проведем три цикла Карно, изображенные на рис. 26. Для циклов Карно 1234 и 4356 можно написать

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2),$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_2, t_3).$$

Исключив отсюда тепло Q_2 , получим

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_2) \varphi(t_2, t_3).$$

Но эти два цикла, объединенные вместе по схеме рис. 26, эквивалентны одному циклу Карно 1256. Это потому, что изотерма 43 проходится дважды в противоположных направлениях и может быть исключена из рассмотрения. Следовательно,

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_3).$$

Сравнивая это соотношение с предыдущим, получим

$$\varphi(t_1, t_2) \varphi(t_2, t_3) = \varphi(t_1, t_3), \quad (31.3)$$

откуда

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}, \quad (31.4)$$

или

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}. \quad (31.5)$$

Такое соотношение справедливо при любом значении аргумента t_3 . Левая часть его не зависит от значения температуры t_3 . Поэтому и отношение в правой части не может меняться с изменением t_3 . Можно фиксировать t_3 , не меняя значения самого отношения. Но тогда числитель в правой части формулы (31.5) будет функцией одного только аргумента t_1 . Обозначим эту функцию через $\Theta(t_1)$. Знаменатель будет такой же функцией, но от аргумента t_2 . Итак,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)}. \quad (31.6)$$

Таким образом, $\varphi(t_1, t_2)$ есть отношение значений *одной и той же функции* $\Theta(t)$ при $t = t_1$ и $t = t_2$. Так как величина $\Theta(t)$ зависит только от температуры, то она сама может быть принята за меру температуры тела. Величину $\Theta(t)$ и называют *абсолютной термодинамической температурой*. Отношение двух термодинамических температур $\Theta_1 \equiv \Theta(t_1)$ и $\Theta_2 \equiv \Theta(t_2)$ определяется соотношением

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (31.7)$$

3. Отношение Θ_1/Θ_2 в принципе может быть найдено экспериментально. Для этого надо измерить теплоты Q_1 и Q_2 . Однако значением этого отношения сами температуры Θ_1 и Θ_2 еще не определяются однозначно. Это видно также из того, что функция $\Theta(t) = = \varphi(t, t_3)$ зависит от параметра t_3 , которому можно придать произвольное значение. Величина отношения (31.7) не зависит от значения параметра t_3 . Однако сами термодинамические температуры будут иметь разные значения при различном выборе этого параметра. Вместо функции $\Theta(t)$ можно было бы, например, в качестве термодинамической температуры принять величину $\Theta'(t) = = \psi(t_3) \Theta(t)$, где $\psi(t_3)$ — произвольная функция. От этого значение отношения (31.7) не изменилось бы. Но, придавая параметру t_3 различные значения, мы получили бы *бесконечное множество температурных шкал*, отличающихся друг от друга масштабами единицы температуры. Чтобы однозначно определить термодинамическую температуру Θ , можно поступить двояко.

Во-первых, можно взять какие-либо *две постоянные температурные точки*, например, нормальную точку плавления льда и нор-

мальную точку кипения воды. Обозначим термодинамические температуры этих точек Θ_n и Θ_k , а соответствующие им количества тепла в цикле Карно — Q_n и Q_k . Фиксируем далее значение разности $\Theta_k - \Theta_n$, например, примем, что она равна 100 градусам. Тогда температурный интервал между нормальными точками плавления льда и кипения воды разделится на 100 равных частей, каждая из которых ранее называлась *градусом Кельвина*, а теперь — просто *кельвином*. Из двух уравнений

$$\frac{\Theta_k}{\Theta_n} = \frac{Q_k}{Q_n}, \quad \Theta_k - \Theta_n = 100 \quad (31.8)$$

можно в отдельности вычислить Θ_n и Θ_k . Для этого надо измерить отношение Q_k/Q_n . Хотя ни в одном реальном опыте это не делалось, но путем косвенных измерений было найдено

$$\Theta_n \approx 273,15 \text{ К}, \quad \Theta_k \approx 373,15 \text{ К}. \quad (31.9)$$

Термодинамическую температуру Θ любого тела можно вычислить, например, по формуле

$$\frac{\Theta}{\Theta_n} = \frac{Q}{Q_n}, \quad (31.10)$$

если предварительно провести цикл Карно между данным телом и тающим льдом и измерить соответствующие количества тепла Q и Q_n . Построенная таким образом температурная шкала называется *абсолютной термодинамической шкалой температур*.

Во-вторых, можно условно приписать какой-либо постоянной температурной точке определенное значение величины Θ , а затем по формуле типа (31.10) вычислять температуру любого другого тела. За постоянную температурную точку можно, например, принять точку плавления льда и условиться, что для этой точки $\Theta_n = 273,15 \text{ К}$. Тогда мы придем к абсолютной термодинамической шкале температур, совпадающей в пределах ошибок измерений со шкалой, построенной первым способом. Температура тройной точки воды, как показали измерения, в этой температурной шкале равна приблизительно 273,16 К.

4. Таким образом, в первом способе при построении абсолютной термодинамической шкалы температур используются *две* постоянные реперные точки, а во втором — *одна*. Теоретически оба способа эквивалентны. Однако практически необходимо считаться с погрешностями, с которыми могут быть воспроизведены реперные точки. Погрешность воспроизведения нормальной точки кипения воды составляет 0,002—0,01 °С, а нормальной точки таяния льда 0,0002—0,001 °С. Между тем тройная точка воды может быть воспроизведена в специальных приборах с погрешностью не больше 0,0001 °С. Учитывая это, Десятая Генеральная конференция по мерам и весам (1954 г.) утвердила построение абсолютной термодинамической

шкалы температур по одной реперной точке, а именно тройной точке воды, и приписала ей температуру 273,16 К точно. Таким образом, в современной термодинамической шкале температур разность между температурами нормальных точек кипения воды и плавления льда равна 100° лишь приближенно. Приближенными являются и значения самих температур обеих этих точек, а именно 273,15 К и 373,15 К. Температура же тройной точки 273,16 К является точной по определению.

5. Абсолютная термодинамическая температура не может менять своего знака. А так как абсолютную температуру реперной точки, положенной в основу построения температурной шкалы, условились считать положительной, то абсолютная термодинамическая температура не может принимать отрицательных значений. Докажем это утверждение.

Для доказательства допустим, что существует тело, абсолютная температура Θ_2 которого отрицательна: $\Theta_2 < 0$. Используем это тело в качестве холодильника в тепловой машине Карно. В качестве нагревателя возьмем другое тело, абсолютная температура Θ_1 которого положительна: $\Theta_1 > 0$ (по крайней мере одно такое тело существует, так как по определению абсолютная температура основной реперной точки положительна). Пусть в процессе Карно нагреватель отдал количество тепла $Q_1 > 0$. Тогда холодильник получит тепло $Q_2 = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} Q_1$. Так как по предположению $\frac{\Theta_2}{\Theta_1} < 0$, то $Q_2 < 0$. Это значит, что в действительности холодильник не получил, а отдал тепло $-Q_2 = |Q_2|$. В результате цикла произведена положительная работа $A = Q_1 - Q_2 = Q_1 + |Q_2|$. Будем рассматривать нагреватель и холодильник как один тепловой резервуар. Единственный результат кругового процесса Карно состоит в том, что такой тепловой резервуар отдал тепло $Q_1 + |Q_2|$, за счет которого произведена эквивалентная работа $A = Q_1 + |Q_2|$. Это — процесс Томсона — Планка, возможность которого противоречит постулату второго начала термодинамики. Поэтому предположение $\Theta_2 < 0$ — неправильное: абсолютная термодинамическая температура не может быть отрицательной. Самая низкая температура, допускаемая постулатом второго начала термодинамики, есть $\Theta = 0$. Эта температура называется абсолютным нулем температур. Абсолютный нуль лежит на 273,16 К ниже температуры тройной точки воды. Таким образом, из второго начала термодинамики строго следует существование абсолютного нуля. Конечно, второе начало термодинамики не может ответить на вопрос, достигим или не достигим абсолютный нуль температур. Оно позволяет лишь утверждать, что охладить тело ниже абсолютного нуля невозможно.

Что касается приведенного выше рассуждения, то, как уже отмечалось выше, оно доказывает лишь, что абсолютная термодинамическая температура есть величина одного знака. Абсолютные темпера-

туры двух тел не могут отличаться знаками. Какой знак следует взять — положительный или отрицательный — это вопрос соглашения. Условились температуру основной реперной точки, а с ней и все абсолютные температуры считать положительными. Можно было бы поступить наоборот. Тогда все абсолютные температуры стали бы отрицательными.

6. В квантовой статистической физике вводится обобщение понятия температуры. Некоторые квантовые системы могут находиться в состояниях, которые формально характеризуются как состояния с *отрицательными абсолютными температурами*. Это не противоречит термодинамике, так как последняя определяет температуру лишь для *термодинамически равновесных состояний*. Состояния же с отрицательными абсолютными температурами, рассматриваемые в статистической физике, *термодинамически неравновесны*. К ним обычное термодинамическое понятие температуры неприменимо.

§ 32. Тождественность термодинамической шкалы температур со шкалой идеально-газового термометра

Докажем теперь, что *абсолютная термодинамическая шкала температур тождественна с абсолютной шкалой идеально-газового термометра*. (Температуру по шкале такого термометра по-прежнему будем обозначать буквой T .) Для доказательства осуществим цикл Карно, взяв в качестве рабочего тела идеальный газ. Для простоты будем предполагать, что количество газа равно одному молю. Вычислим сначала тепло Q_1 , отданное нагревателем на изотерме 12 (рис. 25). По первому началу $\delta Q = dU + PdV$. Так как для идеального газа внутренняя энергия U зависит только от температуры, то на изотерме $dU = 0$, а следовательно, $\delta Q = PdV = RT_1 \frac{dV}{V}$. Интегрируя это выражение, находим

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При адиабатическом расширении по пути 23 газ тепла не получает. Поэтому величина Q_1 есть полное количество тепла, отданное нагревателем за один цикл. Аналогично вычисляется тепло Q_2 , полученное холодильником за тот же цикл. Оно равно

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Следовательно,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\ln \frac{V_3}{V_4}}.$$

Логарифмический множитель в правой части этого соотношения равен единице. Действительно, если величина $\gamma = C_p/C_v$ не зави-