

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-

сит от температуры, то в этом проще всего убедиться с помощью уравнения адиабаты в форме  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ . Применяв это уравнение к адиабатам 23 и 14 (см. рис. 25), получим

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1},$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Почленное деление приводит к соотношению  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ . Этим соотношением наше утверждение доказано. Но приведенное соотношение справедливо и для таких идеальных газов, у которых величина  $\gamma$  зависит от температуры. Для доказательства замечаем, что при адиабатическом расширении или сжатии  $\delta Q = C_V dT + PdV = 0$ , или  $C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0$ . Отсюда

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{R} \frac{dT}{T}.$$

Теплоемкость  $C_V$  идеального газа зависит только от температуры. Поэтому при интегрировании последнего уравнения вдоль адиабат 23 и 14 получатся одинаковые результаты:

$$\int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = \int_{V_1}^{V_4} \frac{dV}{V},$$

или

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = \ln \frac{V_4}{V_1}.$$

Отсюда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

что и доказывает наше утверждение. Следовательно,

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (32.1)$$

Сравнивая это соотношение с (31.7), получаем

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}. \quad (32.2)$$

Из этого соотношения следует, что абсолютная термодинамическая шкала температур станет тождественной с соответствующей температурной шкалой идеально-газового термометра, если в обоих случаях температуре основной реперной точки (или разности температур двух основных реперных точек) приписать *одно и то же значение*. Поскольку так и поступают на практике, тождественность обеих температурных шкал доказана:  $T = \Theta$ . Поэтому в дальнейшем абсолютную термодинамическую и идеально-газовую темпе-

ратуры мы будем обозначать одной и той же буквой  $T$ . Подчеркнем еще раз, что тождественность обеих температурных шкал имеет место для любых идеальных газов, независимо от того, зависит или не зависит их теплоемкость  $C_V$  от температуры.

### § 33. Приведение шкалы газового термометра к термодинамической шкале

1. Машина Карно позволяет лишь принципиально построить температурную шкалу. Для практических измерений температуры она непригодна. На практике всегда измеряется *эмпирическая температура* с помощью каких-либо реальных термометров. Задача заключается в том, чтобы в показания таких термометров ввести *поправки* и таким образом привести эти показания к абсолютной термодинамической шкале. Как показано в предыдущем параграфе, в случае идеально-газового термометра такие поправки вводить не требуется. Но строго идеальных газов не существует. Реальные газы обнаруживают отступления от идеальных, особенно существенные при очень низких и очень высоких температурах. Рассмотрим, как могут быть найдены поправки к показаниям термометра, использующего в качестве термометрического тела *реальный газ* (лучше всего — гелий).

2. Уравнение состояния всякого вещества можно записать в виде  $P = P(T, V)$ , или после умножения на  $V$ :  $PV = VP(T, V) = f(T, V)$ . Вместо объема  $V$  введем в качестве аргумента плотность  $\rho \sim 1/V$ . Тогда  $PV = F(T, \rho)$ . Предполагая, что веществом является какой-то реальный газ, разложим функцию  $F(T, \rho)$  по степеням  $\rho$ :

$$PV = F(T, 0) + \frac{\partial F(T, 0)}{\partial \rho} \rho + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F(T, 0)}{\partial \rho^2} \rho^2 + \dots$$

Первый член этого разложения  $F(T, 0)$  дает значение произведения  $PV$  при  $\rho \rightarrow 0$ , т. е. при бесконечном разрежении газа, когда он становится идеальным. Поэтому, если газ взят в количестве одного моля,  $F(T, 0) = RT$ . Остальные коэффициенты являются функциями одной только температуры. Если вместо плотности снова ввести объем  $V \sim 1/\rho$ , то разложение представится в виде

$$PV = RT \left( 1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right), \quad (33.1)$$

где  $B_2, B_3, \dots$  — определенные функции температуры, называемые *вириальными коэффициентами* ( $B_2$  — второй вириальный коэффициент,  $B_3$  — третий и т. д., первый вириальный коэффициент есть единица). Если плотность газа невелика, то можно ограничиться только вторым вириальным коэффициентом, т. е. написать

$$PV = RT \left( 1 + \frac{B}{V} \right) \quad (33.2)$$

(индекс 2 ради краткости опущен).

3. Возьмем теперь реальный гелиевый термометр. Объем газа в термометре  $V_0$  должен оставаться постоянным. В нормальном гелиевом термометре объем  $V_0$  выбирается таким, чтобы при  $t = 0^\circ \text{C}$  давление газа составляло 1000 мм рт. ст. Эмпирическая температура определяется по давлению газа в термометре. Обозначим ее буквой  $\tau$ . По определению эмпирической температуры

$$PV_0 = A\tau, \quad (33.3)$$

где  $A$  — постоянная. С другой стороны, из (33.2) находим

$$PV_0 = RT \left( 1 + \frac{B}{V_0} \right).$$