

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 ρ :

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

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 τ . По определению эмпирической температуры

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

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

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

Путем сравнения получаем

$$T \left(1 + \frac{B}{V_0} \right) = \frac{A}{R} \tau. \quad (33.4)$$

Существенно, что для измерения постоянных A и R не требуется предварительного построения термодинамической шкалы температур. Для этого достаточно знания численного значения температур T и τ в основной реперной точке, т. е. тройной точке воды. Для воды по определению $\tau_{\text{тр}} = T_{\text{тр}} = 273,16$ К. Измерив давление газа $P_{\text{тр}}$ при температуре тройной точки, найдем по формуле (33.3)

$$A = \frac{P_{\text{тр}} V_0}{\tau_{\text{тр}}}.$$

Постоянную R можно определить, если при $\tau = \tau_{\text{тр}} = T_{\text{тр}}$, измерить произведение PV при бесконечном разрежении газа ($V \rightarrow \infty$). По формуле (33.2)

$$R = \frac{(PV)_{\infty}}{T_{\text{тр}}}.$$

Таким образом, коэффициенты A и R в формуле (33.4) могут считаться известными. Значения функции $B(\tau)$ могут быть также измерены экспериментально для

Таблица 2

$T, \text{ К}$	ΔT	$T, \text{ К}$	ΔT	$T, \text{ К}$	ΔT
3	0,045	140	0,011	300	-0,001
10	44	150	10	320	-1
20	40	160	9	350	-1
30	37	170	7	370	0
40	34	180	6	400	1
50	31	190	5	420	3
60	28	200	4	450	5
70	25	210	4	470	8
80	22	220	3	500	0,011
90	20	230	2	520	14
100	18	240	2	550	17
110	16	250	1	570	20
120	15	260	0	620	25
130	13	270	0	670	31
		280	0		

любого значения аргумента τ . Для этого достаточно измерить при температуре τ давления газа P_1 и P_2 для двух значений объема V_1 и V_2 . Тогда по формуле (33.2)

$$P_1 V_1 = RT \left[1 + \frac{B(\tau)}{V_1} \right],$$

$$P_2 V_2 = RT \left[1 + \frac{B(\tau)}{V_2} \right],$$

и следовательно,

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = RT B(\tau) \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

Ввиду того, что разность $\Delta T = T - \tau$ является малой поправкой, в правой части последнего равенства температуру T в рамках принятой точности расчета можно заменить на τ . Тогда

$$B(\tau) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{R\tau \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)}.$$

С той же точностью величину $B\tau$ в левой части соотношения (33.4) можно заменить на $B\tau$. В результате получится

$$T = \left(\frac{A}{R} - \frac{B}{V_0} \right) \tau, \quad (33.5)$$

а для поправки ΔT

$$\Delta T \equiv T - \tau = \left(\frac{A - R}{R} - \frac{B}{V_0} \right) \tau. \quad (33.6)$$

Значения поправок ΔT для гелиевого термометра, вычисленные по формуле типа (33.6), приведены в табл. 2.

§ 34. Примеры на применение теоремы Карно

С помощью теоремы Карно можно получить много важных соотношений между физическими величинами, характеризующими систему в состоянии термодинамического равновесия. Для этого надо заставить систему надлежащим образом осуществить цикл Карно и применить к нему теорему Карно. Этот метод называется *методом циклов*. Поясним его на примере.

1 п р и м е р. Рассмотрим физически однородное тело, состояние которого характеризуется двумя параметрами, например, T и V . Внутренняя энергия такого тела есть однозначная функция тех же параметров: $U = U(T, V)$. Если известно термическое уравнение состояния $f(P, V, T) = 0$, то теорема Карно позволяет в общем виде решить вопрос о зависимости внутренней энергии U от объема. Этот вопрос мы и рассмотрим.

Будем изображать состояние тела точкой на диаграмме V, P . Рассмотрим в плоскости V, P семейство изотерм и семейство адиабат. Они разбивают эту плоскость на клетки, имеющие форму криволинейных четырехугольников (рис. 27, а). Если изотермы и адиабаты провести достаточно густо, то клетки будут сколь угодно мало отличаться от параллелограммов. Возьмем один из таких бесконечно малых параллелограммов 1234 , изображенный на рисунке 27, б в увеличенном масштабе. Цикл 1234 есть цикл Карно. Обозначим абсолютную температуру на изотерме 12 через T_1 , а на изотерме 34 — через T_2 . Так как эти температуры бесконечно мало отличаются друг от друга, то индексы 1 и 2 будем опускать во всех соотношениях, в которые T_1 и T_2 входят в виде множителей при бесконечно малых величинах. То же относится и к другим величинам, например P_1, P_2, V_1, V_2 и т. п. Работа A , произведенная системой в результате цикла 1234 , численно равна площади параллелограмма 1234 . Чтобы вычислить ее, проведем прямые