коэффициент теплового расширения отрицателен (как в примере с водой), то при нагревании тело сжимается, но при этом работа против молекулярных сил также положительна. Этим и объясняется, почему в обоих случаях разность $c_p - c_v$ положительна.

§ 36. Принципиальный способ градуировки термометра в абсолютной шкале

Машина Карно теоретически может быть использована для градуировки термометра в термодинамической шкале температур. Для той же цели можно воспользоваться любым точным термодинамическим соотношением, в которое, помимо абсолютной температуры T, входят только экспериментально измеримые величины. Примером может служить соотношение (34.2). Покажем, как оно может быть использовано для указанной цели. Обозначим буквой τ какую-либо эмпирическую температуру, отсчитываемую по шкале практического термометра. Очевидно, $T = T(\tau)$, и задача состоит в нахождении функции $T(\tau)$. Так как постоянство T влечет за собой постоянство τ и наоборот, то $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau$. Поэтому формулу (34.2) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = T\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT} - P.$$

Отсюда

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P}\, d\tau,$$

или после интегрирования

$$T = T_0 \exp \int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P}\, d\tau. \tag{36.1}$$

Частная производная $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V$ может быть найдена из уравнения состояния $P = P(\tau, V)$. Величину же $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P$ можно найти, измеряя количество тепла, которое тело получает при изотермическом квазистатическом расширении или отдает при изотермическом квазистатическом сжатии. В самом деле, поделив обе части равенства $\delta Q = dU + P dV$ на dV и предполагая, что температура остается постоянной, получим

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P.$$

Таким образом, все величины, стоящие под знаком интеграла в формуле (36.1), могут быть экспериментально измерены при всех значениях эмпирической температуры τ. После этого самый интеграл может быть вычислен численно. Тем самым будет найдена термодинамическая температура T как функция эмпирической температуры τ.

§ 37. Неравенство Клаузиуса (для частного случая)

1. Из рассуждений, приведенных в § 30 для доказательства теоремы Карно, можно извлечь другое интересное следствие. Рассмотрим произвольную термодинамическую систему (назовем ее

системой I), которая может обмениваться теплом с двумя тепловыми резервуарами R_1 и R_2. Температуры этих резервуаров обозначим через T_1 и T_2, соответственно. Теперь мы не будем различать, какой резервуар является нагревателем, а какой — холодильником. Количество тепла, отданное тепловым резервуаром (т. е. полученное системой I), условимся считать положительным. В противоположном случае тепло считается отрицательным. Благодаря этому окончательные результаты формулируются симметрично относительно обоих резервуаров.

Пусть система I совершила произвольный круговой процесс — обратимый или необратимый, в котором она получила тепло Q_1 от резервуара R_1 и тепло Q_2 от резервуара R_2. Так как система вернулась в исходное состояние, то полное тепло $Q_1 + Q_2$, полученное ею, будет равно работе, которую она произвела. Возьмем теперь обратимую машину Карно и заставим ее работать между теми же тепловыми резервуарами R_1 и R_2. Для того чтобы наличие машины Карно никак не отразилось на количествах тепла Q_1 и Q_2, полученных системой от тепловых резервуаров во время кругового процесса, можно присоединить машину Карно уже *после того*, как круговой процесс в системе I закончился. Если с этого момента теплоизолировать систему I, то тепловые резервуары R_1 и R_2 начнут обмениваться теплом только с машиной Карно. Наличие последней никак не скажется на ходе интересующего нас кругового процесса в системе I, поскольку этот процесс является событием *прошлым* по отношению к моменту присоединения машины Карно. Пусть сама машина Карно совершила круговой процесс, в ходе которого она заимствовала тепло Q_1' от резервуара R_1 и тепло Q_2' — от резервуара R_2. Для дальнейшего существенно, что машина Карно обратима. Ее можно заставить работать и как двигатель, и как холодильник. Кроме того, изотерма *12* (см. рис. 25) в цикле Карно может быть взята сколь угодно короткой. Следовательно, и работа, совершаемая машиной Карно в одном цикле, может быть как угодно малой. Можно получить и сколь угодно большую работу, заставив машину Карно совершить много одинаковых или различных циклов. Таким образом, машина Карно позволяет получать как положительную, так и отрицательную работу *любой наперед заданной величины*. Это обстоятельство делает возможным по произволу распорядиться одной из величин Q_1' или Q_2'. Всегда можно достигнуть, чтобы одна из этих величин приняла произвольное значение, как положительное, так и отрицательное.

На основании теоремы Карно и определения абсолютной температуры можно написать

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = 0. \qquad (37.1)$$

Объединим машину Карно и систему I в одну сложную систему.

Круговые процессы, последовательно совершенные системой I и машиной Карно, очевидно, также можно объединить в один общий круговой процесс. В этом процессе сложная система

получила от резервуара R_1 тепло Q_1+Q_1',

получила от резервуара R_2 тепло Q_2+Q_2',

совершила работу $A=Q_1+Q_1'+Q_2+Q_2'$.

Дальнейшие рассуждения зависят от того, какой постулат второго начала термодинамики положить в их основу. Если воспользоваться постулатом Томсона — Планка, то надо рассуждать следующим образом. Подберем тепло Q_1' так, чтобы $Q_1' = -Q_1$. Тогда ввиду соотношения (37.1)

$$Q_2'=T_2\frac{Q_1}{T_1}.$$

В результате кругового процесса состояние резервуара R_1 не изменится. Тепловой резервуар R_2 отдаст тепло

$$Q_2+Q_2'=Q_2+T_2\frac{Q_1}{T_1}=T_2\left(\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\right).$$

За счет этого тепла будет произведена эквивалентная работа $A = Q_2 + Q_2'$. Если бы эта работа была положительна, то получился бы процесс Томсона — Планка, что невозможно. Поэтому должно быть $A \leqslant 0$. Так как абсолютная температура T_2 существенно положительна, то это приводит к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0. \tag{37.2}$$

Это неравенство является частным случаем более общего *неравенства Клаузиуса*, которое мы рассмотрим в следующем параграфе.

2. Соотношение (37.2) можно, конечно, получить и из постулата Клаузиуса. Для этого выберем величину Q_1' так, чтобы $A = Q_1 + Q_1' + Q_2+Q_2'=0$ или $(Q_1 + Q_1')=-(Q_2 + Q_2')$. Тогда единственным результатом кругового процесса будет передача тепла $(Q_1 + Q_1')$ от резервуара R_1 к резервуару R_2. Тепло Q_1' можно найти из условия $A = 0$, если воспользоваться соотношением (37.1). Это дает

$$Q_1+Q_1'+Q_2-\frac{T_2}{T_1}Q_1'=0.$$

Определив отсюда Q_1', находим дальше

$$Q_1+Q_1'=\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\left(\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\right).$$

Если $T_1 > T_2$, то согласно постулату Клаузиуса должно быть $Q_1 + Q_1' \geqslant 0$. Если же $T_1 < T_2$, то должно быть $Q_1 + Q_1' \leqslant 0$. Так как абсолютные температуры существенно положительны, то в обоих случаях мы приходим к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0.$$

3. Придадим неравенству Клаузиуса (37.2) другую форму, в которой отчетливее выявляется его связь с техническими проблемами. Вернемся к прежним обозначениям, которыми мы пользовались в § 30. Пусть T_1 — температура нагревателя, а T_2 — холодильника. Тепло Q_2, как и ранее в § 30, будем считать положительным, если холодильник его получает. При таком выборе знаков

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0.$$

Отсюда легко получить

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}\leqslant\frac{T_1-T_2}{T_1}. \tag{37.3}$$

Слева стоит коэффициент полезного действия тепловой машины, обозначавшийся ранее буквой η. В результате мы доказали следующую (*вторую*) теорему, принадлежащую Карно. *Коэффициент полезного действия всякой тепловой машины не может превосходить коэффициент полезного действия идеальной машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника.*

Эта теорема позволяет, таким образом, оценить *верхний предел* к. п. д. тепловой машины. Возьмем, например, паровую машину. Пусть максимальная температура пара в котле $t_1 = 150$ °C, температура холодильника $t_2 = 20$ °C. В абсолютной шкале соответствующие температуры будут $T_1 = 423$ K, $T_2 = 293$ K. К. п. д. такой машины не может превосходить

$$\frac{T_1-T_2}{T_1}=\frac{130}{423}\approx 30\%.$$

В действительности к. п. д. паровых машин значительно меньше.

Вторая теорема Карно ясно показывает, что энергия должна характеризоваться не только количественно, но и *качественно*. Под качеством энергии мы понимаем ее способность превращаться в другие виды энергии при заданных внешних условиях. Конечно, если на способы превращения не накладывать никаких ограничений, то внутренняя (тепловая) энергия может быть целиком затрачена на производство работы. В этом смысле теплота и работа эквивалентны между собой. Однако, если на внешние условия, в которых находится тело, наложить определенные ограничения, то полное превращение тепла в работу может стать невозможным. Например, невозможно полностью превратить тепло в работу при помощи периодически действующей тепловой машины. Для этого надо было бы располагать холодильником, температура которого равна абсолютному нулю. Поскольку такого холодильника нет, периодически действующая машина может превратить в работу только часть тепловой (внутренней) энергии тела. Чем выше температура тела, тем выше *качество* запасенной в нем тепловой энергии. Всякий естественно идущий необратимый процесс приводит к *обесцениванию энергии* в указанном выше смысле. Обратный процесс, в котором качество энергии повышается, возможен только при налнчии другого процесса, в котором энергия обесценивается. Этот другой процесс Клаузнус назвал *компенсирующим процессом* или, короче, *компенсацией*. Например, можно отнять тепло от холодильника и передать его нагревателю. Но для этого необходим компенсирующий процесс, скажем, производство работы.

ЗАДАЧИ

1. Какую максимальную работу можно получить из системы двух тел, нагретых до разных абсолютных температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$), если эти тела используются в качестве нагревателя и холодильника в тепловой машине? Теплоемкости тел C_1 и C_2 считать не зависящими от температуры. Найти окончательную температуру T, которую будут иметь тела, когда установится тепловое равновесие между ними.

Решение. Максимальная работа получится тогда, когда тепловая машина работает последовательно повторяющимися бесконечно малыми циклами Карно. Пусть в результате одного из таких циклов первое тело отдало теплоту $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$, а второе $\delta Q_2 = -C_2 dT_2$ (T_1 и T_2 означают переменные температуры тел). Произведенная работа равна $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$, причем

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \tag{37.4}$$

или

$$C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2} = 0.$$

Интегрируя это соотношение с учетом начальных условий, получим

$$T_1^{C_1} T_2^{C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \tag{37.5}$$

Окончательная температура T найдется из условия $T_1 = T_2 = T$. Оно дает

$$T^{C_1 + C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}. \tag{37.6}$$

Максимальная работа, которую может совершить система,

$$A = \int \delta A = -C_1 \int_{T_1}^{T} dT - C_2 \int_{T_2}^{T} dT = (C_1 T_1 + C_2 T_2) - (C_1 + C_2)\, T. \tag{37.7}$$

Она равна убыли внутренней энергии системы.

2. Рассмотреть предельный случай предыдущей задачи, когда теплоемкость холодильника C_2 бесконечно велика. (Нагретое тело, погруженное в бесконечную среду, температура которой T_{20} поддерживается постоянной.)

Решение. Температура T находится из (37.6) предельным переходом $C_2 \to \infty$, который дает $T = T_{20}$. Этот результат непосредственно очевиден. Предельный переход в окончательном выражении (37.7) выполнить затруднительно, так как оно приводит к неопределенности вида $\infty - \infty$. Удобнее выполнить предельный переход в выражении для элементарной работы $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$.

Выразив δQ_2 через δQ_1 по формуле (37.4) и учтя, что $T_2 = T_{20} = \text{const}$, получим

$$\begin{gathered} \delta A = \delta Q_1 - \frac{T_{20}}{T_1}\,\delta Q_1 = -\,C_1 dT_1 + C_1 T_{20}\,\frac{dT_1}{T_1}, \\ A = C_1\left(T_{10} - T_{20} - T_{20}\ln\frac{T_{10}}{T_{20}}\right). \end{gathered} \tag{37.8}$$

Работа A меньше убыли внутренней энергии нагретого тела $C_1\,(T_{10} - T_{20})$. Часть внутренней энергии тело передает окружающей среде в виде тепла (ср. § 48).

§ 38. Неравенство Клаузиуса в общем виде

1. Обобщим теперь неравенство (37.2) на случай произвольного числа тепловых резервуаров $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Резервуары должны быть достаточно велики (в пределе бесконечно велики), чтобы в ходе теплообмена их температуры $T_1, T_2, \ldots, T_n$ оставались практически постоянными. Пусть какая-либо термодинамическая система (назовем ее по-прежнему системой I) совершила произвольный круговой процесс — обратимый или необратимый, в ходе которого она заимствовала от тепловых резервуаров теплоты $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ и за их счет произвела эквивалентную работу $Q_1 + Q_2 + \ldots + Q_n$ (рис. 28).

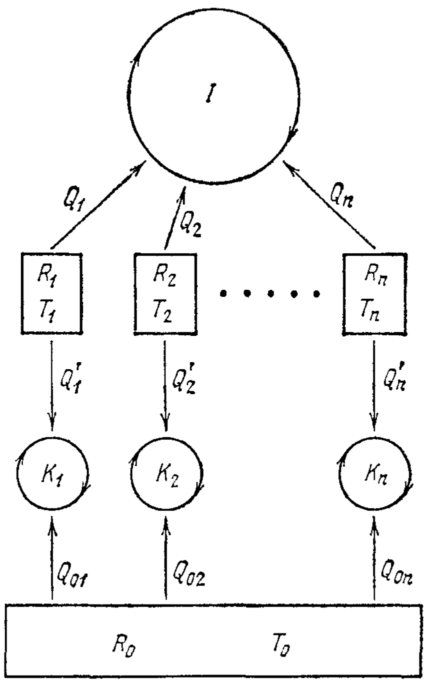

Рис. 28.

После того как указанный круговой процесс закончился, теплоизолируем систему I. Возьмем вспомогательный тепловой резервуар R_0 настолько большой, что в процессе теплообмена его температура T_0 практически не меняется. Возьмем, кроме того, n идеальных машин Карно и включим их между вспомогательным резервуаром R_0 и резервуарами $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Таким образом, i-я машина будет совершать цикл Карно между резервуарами R_0 и R_i ($i = 1, 2, \ldots, n$). Не имеет значения, совершаются ли все эти n циклов Карно одновременно, последовательно, или с произвольным наложением друг на друга. Пусть в результате своего цикла i-я машина Карно забирает от резервуара R_0