

## 1.10. Температура.

### 1.10.1. Условие теплового равновесия.

Термодинамика занимается изучением тепловых свойств макроскопических тел, находящихся в состоянии равновесия. Состояние равновесия макротела не зависит от начального микроскопического распределения координат и скоростей составляющих тело частиц. Именно это свойство позволяет описать равновесное состояние тела небольшим числом параметров: средней энергией тела  $\langle E \rangle$ , энтропией тела  $S(\langle E \rangle)$ . Эти *параметры являются функциями состояния тела*, независимыми от того, каким путем пришло тело в данное состояние.

Если между телами имеется тепловой контакт, то между ними возможен обмен внутренней энергией. Выясним условие теплового равновесия. Рассматриваем замкнутую систему: “*тело + среда*”, т.е. 2

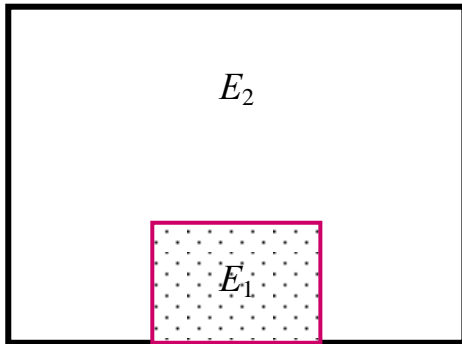


Рис. 10.1.

подсистемы с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ , соответственно, которые находятся в тепловом контакте при условии, что *объемы тел остаются неизменными*. При этом полная энергия

$$E = E_1 + E_2 = \text{const},$$

поскольку это замкнутая система. Энтропия системы (поскольку везде будет идти речь о равновесных состояниях, то знак “среднее значение”  $\langle \rangle$  опустим) равна сумме энтропий тела и среды:

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Энтропия системы в принципе функция только одной переменной  $E_1$ , т. к.  $E_2 = E - E_1$ . В состоянии равновесия имеется условие максимума энтропии:

$$\frac{dS(E_1)}{dE_1} = 0 \quad (1.10.1)$$

$$\frac{dS_1(E_1)}{dE_1} + \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \quad (1.10.2)$$

Т.к.  $dE = 0 = dE_1 + dE_2$  и далее  $dE_1 = -dE_2$ , получаем следующее условие:

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \quad (1.10.3)$$

Итак, производная от энтропии по энергии одинакова для обоих находящихся в тепловом равновесии тел. Величина  $dE/dS$ , характеризующая тепловое равновесие тел, называется *температурой T*:

$$T = \frac{dE}{dS} \quad (1.10.4)$$

Значит, условие равновесия (1.10.3) записывается через равенство температур:

$$T_1 = T_2. \quad (1.10.5)$$

Здесь предполагалось, что объемы подсистем не меняются, а энтропия также зависит от объема систем. Температура характеризует тепловое равновесие тел при неизменном объеме, поэтому более общее определение температуры имеет вид:

$$T \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (1.10.6)$$

Итак, температура определяется средней энергией и энтропией подсистемы, которые являются внутренними характеристиками тела. Поэтому температура тоже внутренний параметр тела, независимый от предыстории. Таким образом, температура – *функция состояния равновесного тела*.

Из закона возрастания энтропии температура всегда больше или равна нулю  $T \geq 0$ . Отрицательное значение температуры  $T = dE/dS < 0$  означало бы, что возрастание энтропии сопровождается уменьшением энергии тела. При этом невозможно устойчивое равновесие тела, т.к. энергия пропорциональна объему и, приближаясь к равновесию, происходил бы распад всех тел на более мелкие части.

### 1.10.2. Приближение к состоянию равновесия.

Рассмотрим характер приближения к тепловому равновесию 2-х тел, находящихся при разных температурах:  $T_2 > T_1$ . Приближаясь к равновесию, по закону возрастания энтропии всей системы имеем (пусть пока объемы тел не меняются):

$$\frac{dS}{dt} > 0 \quad (1.10.7)$$

Учтем, что энтропия системы  $S = S_1 + S_2$  и полная энергия  $E = E_1 + E_2$  аддитивны, при этом  $dE_1 = -dE_2$ :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} = \left( \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0$$

Выражая через температуры (1.10.6), получаем:

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad (1.10.8)$$

Тогда при  $T_2 > T_1$  имеем, что  $dE_1/dt > 0$ , т.е. энергия 1-го тела растет со временем, а энергия второго, следовательно, уменьшается  $dE_2/dt < 0$ .

Таким образом, установили наличие потока энергии от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Такая передача внутренней энергии (тепла) от тела, более нагретого к телу, менее нагретому является *необратимым процессом*.

#### Примечание 1.

В связи с законом возрастания энтропии и установлении равновесия у физиков возникали определенные трудности. Еще в XIX веке Клаузиус применил закон возрастания энтропии к Вселенной как целому. Если бы система была замкнутой, то Вселенная за время своего существования ( $10^{10}$  лет) давно бы пришла в состояние полного статистического равновесия. Наступила бы “тепловая” смерть Вселенной.

Однако на Земле нет равновесия. Земля не является замкнутой системой, и применять прямо к ней закон возрастания энтропии нельзя! Земля – открытая система, с ее поверхности уходят атомы и молекулы, излучение, а на нее падают космические объекты и излучение Солнца и других звезд.

Выделим систему “Земля-Солнце”, в которой поддерживается постоянный перепад температуры и давления. Температура на Земле  $T_3 = 300$  К, а температура Солнца –  $T_C = 6000$  К. Эта система неравновесная, поскольку  $T_3 \neq T_C$ , но стационарная. В стационарных условиях Земля должна получить от Солнца и отдать в космическое пространство одно и то же количество тепла  $dQ$  за малый промежуток времени. Поток энтропии от Солнца к Земле равен:

$$dS_C = \frac{dQ}{T_C},$$

поток от Земли равен аналогично:

$$dS_3 = \frac{dQ}{T_3}$$

Полный поток энтропии:

$$dS = \frac{dQ}{T_C} - \frac{dQ}{T_3} = -dQ \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_C} \right) < 0$$

Поток энтропии отрицателен. Идущие на Земле процессы приводят к возрастанию энтропии и, следовательно, беспорядок на Земле увеличивается. Но поступающий от Солнца на Землю поток отрицательной энтропии понижает энтропию на Земле и обеспечивает стационарные условия, необходимые для поддержания жизни на Земле. С наличием потока отрицательной энтропии – “*негэнтропии*”, от Солнца к Земле связано не только поддержание, но и возникновение жизни на Земле. Уменьшение энтропии на Земле за счет негэнтропии создает возможность появления самопроизвольных упорядоченных структур – живых организмов.

Вообще исследование открытых систем – новая область физики, чаще всего нелинейной физики. Иногда можно встретить название этой области исследований – *синергетика*. Нелинейная физика в

настоящее время привлекает пристальное внимание физиков и биофизиков, поскольку во многих процессах в открытых системах энтропия увеличивается, причем пути развития этих систем неоднозначны.

### 1.10.3. Шкалы температур.

(см подробнее А.Н.Матвеев – §11; Д.В.Сивухин – §§3, 6, 31)

Согласно соотношению  $S(E) = \ln \Delta\Omega(E)$  энтропия безразмерна. Поэтому абсолютная температура имеет размерность энергии:

$$[T] = \frac{[E]}{[S]} = [E] \quad (1.10.9)$$

и измеряется в единицах энергии: *Джоуль* в СИ, *Эрг* в СГС, иногда в *эВ* и других внесистемных единицах. Однако исторически сложилось, что наряду с естественными энергетическими единицами в физике широко используются искусственно построенные шкалы температур.

**Шкалы температур** – это некоторое правило, которое позволяет каждой температуре сопоставить определенное число. Чтобы построить шкалу, выбирают некоторую температурную точку эталонного тела (например, точку плавления или кипения, или тому подобное для определенного вещества). Эта точка служит *реперной* точкой шкалы, а затем определяют температуру любого другого тела по отношению к выбранному эталону. Температура реперной точки должна измеряться с высокой точностью и должна отличаться высокой воспроизводимостью.

Тройная точка воды (равновесие трех фаз: пар, вода-жидкость и лед) взята за реперную точку в шкале Кельвина (см рис. 10.1). Единица шкалы – градус – «*Кельвин*». В этой шкале температура тройной точки воды равна 273,16 К при давлении 4.58 мм рт. столба.

$$1K = \frac{T_{\text{тройная точка}}}{273,16} \quad (1.10.10)$$

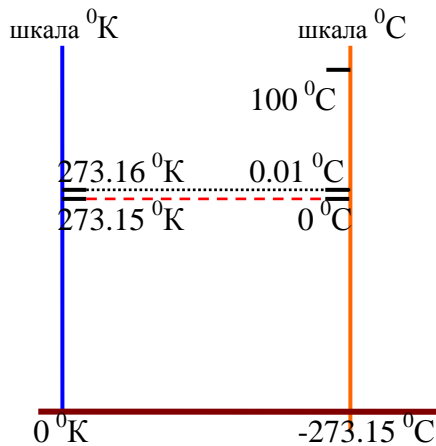


Рис. 10.2.

Абсолютный нуль лежит на 273.16 К ниже температуры тройной точки воды.

Шкала Цельсия имеет две реперные точки (рис. 10.1): точка плавления льда ( $0^\circ\text{C}$ ) и точка кипения воды, при этом весь интервал между этими точками поделен на 100 градусов (градусы Цельсия  $t^\circ\text{C}$ ).

Соотношение между шкалами определяется:

$$T[K] = t[^\circ\text{C}] + 273.15^\circ\text{C} \quad (1.10.11)$$

Единицы шкал Цельсия и Кельвина совпадают.

Шкала Фаренгейта также имеет две реперные точки: точка плавления льда принята за  $32^\circ\text{F}$  и точка кипения воды принята за  $212^\circ\text{F}$ , так что весь этот диапазон составляет  $180^\circ\text{F}$ . Формула для перевода в шкалу Цельсия имеет вид:

$$t^\circ\text{C} = \frac{5}{9}(t^\circ\text{F} - 32) \quad (1.10.12)$$

Энергетические единицы температуры являются наиболее естественными, вытекающими из современных представлений о теплоте. Они отличаются от градусов Кельвина и Цельсия размерностью. Переводным коэффициентом является постоянная Больцмана:

$$T(\text{энергет.един.}) = kT(\text{Кельвин}) \quad (1.10.13)$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{К}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = 8.63 \cdot 10^{-5} \frac{\text{эВ}}{\text{К}}$$

Чтобы при такой замене постоянная  $k$  не появилась в термодинамических соотношениях, удобно использовать произвол в определении энтропии и одновременно с заменой энергетических единиц на Кельвины произвести замену  $S \Rightarrow \frac{S}{k}$ . При этом по-новому определенная энтропия  $S$  имеет размерность

$$S = k \ln \Delta\Omega. \quad (1.10.14)$$

Абсолютный нуль по классической физике – это температура, при которой в теле прекращается тепловое движение. Однако согласно представлениям квантовой физики – существуют нулевые колебания, которым соответствует нулевая энергия.

#### 1.10.4. Методы измерения температур.

При измерении температур пользуются эталонным телом малой массы, чтобы не повлиять на исследуемое тело. Эталонное тело – *термометр*. Температурную зависимость имеют разные характеристики тел, которые и используют при измерении температуры при определенной градуировке:

- а) тепловое расширение тел;
- б) изменение давления (при постоянном объеме);
- в) электрическое сопротивление металлов или полупроводников;

и тому подобное. Стараются рассматривать такую область температур, где имеется линейная зависимость измеряемой величины  $Z$ :

$$T = aZ$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Z_1}{Z_2} \quad (1.10.15)$$

где  $a$  – постоянная необходимой размерности. Фиксируют температуру в определенном состоянии тела (например, тройная точка) и в ней все термометры пусть дают одинаковую температуру –  $T_{mp}$  ( $273.16^\circ K$ ). При других температурах имеем:

$$\frac{T}{T_{mp}} = \frac{Z}{Z_{mp}}$$

И тогда новая температура равна:

$$T = T_{mp} \frac{Z}{Z_{mp}} = 273.16 \frac{Z}{Z_{mp}} [^\circ K] \quad (1.10.16)$$

Для термометра, в котором используется тепловое расширение ртути или спирта в стеклянной трубке, величина  $Z$  – высота столба жидкости (для газа с постоянным объемом  $V=const$  имеем  $Z$  – давление и т.д.). Термометры, термопары – устройства, которые меняют электродвижущую силу (ЭДС), если 2 спая находятся при разных температурах (платино-иридиевые спаи).

Существуют трудности при измерении очень низких температур и очень высоких  $T$ . Высокие температуры измеряют по интенсивности и спектру излучения тел. При измерении низких температур возникают другие проблемы: медленное установление равновесия, давление газа мало, сопротивление перестает зависеть от температуры. Часто при этом используют магнитную восприимчивость (определяют ее по изменению самоиндукции обмотки, намотанной на образец) и ее изменение при изменении температуры.