Температура как физическая величина и как интегрирующий делитель

В.А. Зорич

Работа К.Каратеодори 1909 года, дававшая математически формализованный подход к изложению классической термодинамики, по-видимому, оказалась слишком абстрактной для многих физиков и по этой причине не была ими оценена по достоинству. Желая изменить ситуацию Макс Борн в 1921 году написал статью «Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики», в которой переизложил ключевые положения работы Каратеодори. [1]

Изложение Борна превосходно как с физической стороны, так и в математическом отношении. Мы воспользуемся им, чтобы сказать, наконец, о том, что такое температура как физическая величина, и чтобы добавить кое-что к сказанному о дифференциальных формах как математической модели термодинамической системы и о втором начале термодинамики, выраженном в виде аксиомы Каратеодори.

Из аксиомы Каратеодори, как показал сам Каратеодори, следует, что форма притока тепла термодинамической системы имеет интегрирующий множитель. Но без дополнительных соображений из этого ещё не следует, что в качестве такого множителя можно взять величину 1/T, обратную температуре. Следую Борну, мы сейчас уточним (введём) понятие температуры и доведём дело до конца.

Сохраним здесь обозначения Борна.

[1]Обе работы имеются в русском переводе: *К. Каратеодори*, Об основах термодинамики. «Развитие современной физики». Сб. статей. — М.: Наука, 1964. С. 188–222.
Там же: *М. Борн*, Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики. С. 223–257.

В силу аксиомы Каратеодори форма δQ притока тепла классической термодинамической системы допускает представление $\lambda d\varphi$.

Если состояние системы, определяется всего двумя параметрами, например, объёмом и температурой (как в случае идеального газа), то утверждение о возможности такого представления $\delta Q = \lambda d\varphi$ формы притока тепла тривиально и не требует аксиомы Каратеодори. Действительно, 1-форма от двух переменных, как мы знаем (например, по теореме Фробениуса), всегда допускает интегрирующий множитель.

Первый нетривиальный случай возникает, например, при контакте двух таких систем через неподвижную проводящую тепло стенку. Вообще говоря, состояние совокупности двух таких систем определяется четырьмя параметрами $[(V_1, \tau_1), (V_2, \tau_2)]$ — объёмом и температурой компонент. Но в состоянии термодинамического равновесия (после теплообмена через проводящую тепло стенку и выравнивания температур) остаётся только три параметра (V_1, V_2, τ), поскольку теперь $\tau_1 = \tau_2 = \tau$.

Если $\delta Q_1, \delta Q_2, \delta Q$ — формы притока тепла первой, второй и объединенной систем в равновесии, то $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$ и, значит, $\lambda d\varphi = \lambda_1 d\varphi_1 + \lambda_2 d\varphi_2$. Последнее равенство, а точнее, вытекающее из аксиомы Каратеодори представление $\delta Q = \lambda d\varphi$ его левой части, уже совсем не тривиально (в отличие от представлений $\lambda_1 d\varphi_1$ и $\lambda_2 d\varphi_2$). Мы продемонстрируем это, показав к каким полезным заключениям, выводам и следствиям оно может приводить.

Напомним, указав это явно, от каких переменных зависят функции $\varphi, \varphi_1, \varphi_2$ (а с ними и функции $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$) :

$$\varphi = \varphi(V_1, V_2, \tau), \quad \varphi_1 = \varphi_1(V_1, \tau), \quad \varphi_2 = \varphi_2(V_2, \tau).$$

Учитывая последние два равенства, вместо переменных (V_1, V_2, τ), следуя Каратеодори, введём новые независимые переменные $(\varphi_1, \varphi_2, \tau)$, считая, что $V_1 = V_1(\varphi_1, \tau)$ и $V_2 = V_2(\varphi_2, \tau)$. (Это переход к криволинейным координатам, изотермам и адиабатам.)

В этих новых переменных ключевое соотношение

$$\lambda d\varphi = \lambda_1 d\varphi_1 + \lambda_2 d\varphi_2$$

показывает, что

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = 0,$$

и, следовательно, функция φ, а с ней и величины $\frac{\lambda_1}{\lambda}$, $\frac{\lambda_2}{\lambda}$ не зависят от переменной τ, играющей здесь роль "температуры".

Значит, $\frac{\partial}{\partial\tau}(\frac{\lambda_1}{\lambda}) = \frac{\partial}{\partial\tau}(\frac{\lambda_2}{\lambda}) = 0$ и $\frac{1}{\lambda_1}\frac{\partial\lambda_1}{\partial\tau} = \frac{1}{\lambda_2}\frac{\partial\lambda_2}{\partial\tau} = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial\tau}$, поэтому

$$\frac{\partial\ln\lambda_1}{\partial\tau} = \frac{\partial\ln\lambda_2}{\partial\tau} = \frac{\partial\ln\lambda}{\partial\tau} = g(\tau),$$

учитывая, что λ_1 зависит от (φ_1,τ), а λ_2 зависит от (φ_2,τ).

Отсюда следует, что $\ln\lambda = \int g(\tau)d\tau + \ln\Phi$ и $\lambda = \Phi\exp(\int g(\tau)d\tau)$, где функция Φ уже не зависит от τ.

Для простейшей системы, зависящей только от двух параметров, например, от (φ_1,τ) или (φ_2,τ), очевидно можно сразу написать, что

$\lambda_i = \Phi_i(\varphi_i)\exp(\int g(\tau)d\tau)$ при $i = 1,2$.

Ниже мы проверим, и это совсем не очевидно, что и в общем случае функция Φ *зависит только от* φ, поэтому всегда

$\lambda = \Phi(\varphi)\exp(\int g(\tau)d\tau)$.

Полагая $T := c\exp(\int g(\tau)d\tau)$, можем теперь записать соотношение $\delta Q = \lambda d\varphi$ в канонических обозначениях $\delta Q = TdS$, где энтропия S определяется формулой $S = \frac{1}{c}\int\Phi(\varphi)d\varphi$.

Нам осталось проверить утверждение, что функция Φ и в общем случае зависит только от φ. Равенство $\lambda d\varphi = \lambda_1 d\varphi_1 + \lambda_2 d\varphi_2$ или иначе

$\Phi\exp(\int g(\tau)d\tau)d\varphi = \Phi_1(\varphi_1)\exp(\int g(\tau)d\tau)d\varphi_1 + \Phi_2(\varphi_2)\exp(\int g(\tau)d\tau)d\varphi_2$, даёт $\Phi d\varphi = \Phi_1(\varphi_1)d\varphi_1 + \Phi_2(\varphi_2)d\varphi_2$.

Значит, $\Phi\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_1} = \Phi_1(\varphi_1)$ и $\Phi\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_2} = \Phi_2(\varphi_2)$. Дифференцируя эти равенства по φ_2 и φ_1 соответственно и беря разность полученных новых равенств, находим, что $\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi_2}\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_1} - \frac{\partial\Phi}{\partial\varphi_1}\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_2} = 0$. Следовательно, вектор $(\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi_1}, \frac{\partial\Phi}{\partial\varphi_2})$ коллинеарен вектору $(\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_1}, \frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_2})$, откуда вытекает совпадение уровней функций Φ и φ. Итак, показано, что действительно $\Phi = \Phi(\varphi)$ и одновременно показано, что $dS = dS_1 + dS_2$.

Приведём теперь вслед за Максом Борном два поучительных примера использования этих математических конструкций.

Идеальный газ. В качестве независимых параметров состояния возьмём объём V и давление P. Температура τ идеального газа, в какой бы шкале её ни измерять, оказывается функцией от произведения PV, или можно сказать, что $PV = F(\tau)$. Кроме того, нам известно, что энергия E идеального газа зависит только от его температуры : $E = E(\tau)$.

В таком случае

$\delta Q = dE + PdV = E'(\tau)d\tau + F(\tau)/VdV = F(\tau)(E'(\tau)/F(\tau)d\tau + d\ln V)$.

Положив $\ln\theta(\tau) := \int E'(\tau)/F(\tau)d\tau$, имеем $\delta Q = F(\tau)d\ln(\theta V)$.

Считая, что $\delta Q = TdS$, можно принять

$T = CF(\tau) = CPV$ и $S = C^{-1}\ln(\theta V) + S_0 = C^{-1}(\ln\theta + \ln V) + S_0$.

Если положить $E = cT$ и $C = 1/R$, то, вспоминая определение функции $\ln\theta$, находим $\ln\theta = \int \frac{cdT}{RT} = \frac{c}{R}\ln T$ и получаем классические соотношения для моля идеального газа $PV = RT$ и $S = S_0 + c\ln T + R\ln V$.

Излучение абсолютно чёрного тела. Напомним сначала исходные эмпирические данные. Давление P излучения и плотность u энергии излучения связаны интуитивно понятным соотношением $P = \frac{1}{3}u$. Плотность u энергии излучения зависит только от температуры: $u = u(\tau)$.

Теперь проведём некоторый подсчёт. Полная энергия в объёме V есть

$E = Vu = 3PV$, поэтому

$\delta Q = dE + PdV = 4PdV + 3VdP = PV(\frac{4}{V}dV + \frac{3}{P}dP) = PVd\ln(V^4P^3)$.

Возьмём $\lambda = PV,\ \ \varphi = \ln(V^4P^3)$ и выразим λ через φ и $P:$

$\ln\lambda = \frac{1}{4}\ln P + \frac{1}{4}\varphi$.

В соответствии с проведёнными выше общими рассмотрениями, это означает, что $g(\tau) = \frac{\partial\ln\lambda}{\partial\tau}|_\varphi = \frac{\partial\ln P^{\frac{1}{4}}}{\partial\tau}|_\varphi$ и $\ln\Phi = \frac{1}{4}\varphi$.

Таким образом, $T = C\exp(\int g(\tau)d\tau) = CP^{\frac{1}{4}}$. Вводя стандартное обозначение $a = 3C^{-4}$, получаем закон Стефана-Больцмана $u = 3P = aT^4$.

Проведя ещё общую выкладку с нашими конкретными данными

$S = C^{-1}\int\Phi d\varphi = C^{-1}\int\exp(\frac{1}{4}\varphi)d\varphi = 4C^{-1}\exp(\frac{1}{4}\varphi) = 4C^{-1}\lambda P^{-\frac{1}{4}} =$

$= 4C^{-1}VP^{\frac{3}{4}} = 4C^{-4}VT^3 = \frac{4a}{3}VT^3$,

получаем формула $S = \frac{4a}{3}VT^3$, позволяющая вычислять энтропию равновесного излучения абсолютно чёрного тела через занимаемый им объём и температуру. Аддитивная постоянная здесь принята равной нулю, что соответствует нулевому значению энтропии при абсолютном нуле температуры.

ДОБАВЛЕНИЕ К РАБОТЕ МАКСА БОРНА

Напоминание и предостережение. Подчеркнём, что второе начало термодинамики, адиабатическая несоединимость, аксиома Каратеодори и представление формы притока тепла в виде $\delta Q = \lambda d\varphi$ относится к термически однородным системам, допускающим выравнивание температур при контакте, не разделённых какими-то адиабатическими перегородками. Это следует иметь в виду. Приведём поучительные примеры.

Задача 1.

Решая эту задачу вы, получите что-то, вроде бы, противоречащее второму началу термодинамики: при тепловом контакте брусок, имевший сначала температуру 100 градусов, охладится ниже 50 градусов, передав тепло другому бруску, который в результате окажется при температуре выше 50 градусов.

a. Подобно стенкам, разделяющим в квартире комнаты, разделите каждый из двух брусков пополам адиабатической перегородкой. После этого совмещайте бруски не сразу полностью, а по "комнатам"(по половинкам). Дождавшись в них выравнивания температур, делайте сдвиг одного из брусков на одну комнату. В результате в бруске, который изначально был при 100 градусах, температура в комнатах будет 25 и 50, а у другого, который изначально был при нуле, температура в комнатах будет 50 и 75. Если теперь в каждом из брусков удалить адиабатическую перегородку, то температура выровняется и в первом будет 37.5, а во втором аж 62.5. В чем дело?

(Пояснение: второе начало термодинамики подразумевает теплообмен и движение к термодинамическому равновесию в термически однородной среде (системе), где нет препятствий к обмену теплом и термодинамически равновесное состояние (неизменное во времени) может быть только тогда, когда температура всюду одинаковая. Если же среда состоит из комнат, разделенных адиабатической перегородкой, то равновесие может быть при любой разности температур в этих комнатах. Комнаты независимы в смысле теплообмена. Эта система не является термически однородной. В ней не происходит выравнивание температур, хотя в каждой из комнат, оно, конечно, происходит.)

b. Если воспользоваться описанным приёмом и поставить не одну, а n адиабатических перегородок, то что получиться в конце?

c. Какова предельно возможная здесь теплопередача, то есть каков предел при $n \to \infty$ окончательных температур брусков после осуществления описанного процесса и удаления перегородок?

Задача 2.

Мы знаем, что эволюция адиабатически изолированной термодинамической системы происходит в сторону увеличения её энтропии, а устойчивое состояние равновесия система имеет при максимуме (или локальном максимуме) энтропии. Проверьте это общее заключение на следующем конкретном примере.

В цилиндре с теплоизолированными стенками находятся два газа, разделённые перегородкой. Изучите равновесные состояния этой системы двух газов в каждом из следующих случаев.

a. Перегородка подвижна и проводит тепло.

b. Перегородка неподвижна и проводит тепло.

c. Перегородка подвижна, но адиабатична.

Задача 3.

Итак, даже такая очевидная вещь, как выравнивание температур при контакте относится только к термически однородным системам. Мы привели на этот счёт пример в задаче 1.

Аксиома Каратеодори тоже относится только к термически однородным системам. Теперь вы в состоянии предъявить соответствующий пример. Рассмотрите ситуацию последнего пункта предыдущей задачи. Считая что удельные теплоёмкости двух газов различны, запишите форму притока тепла $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$ для этой термически неоднородной системы и проверьте, что она неинтегрируема. Значит, для неё не выполнена аксиома Каратеодори, поскольку теперь в окрестности равновесного состояния системы нет адиабатически недостижимых состояний.

[$\omega = \delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = (dE_1 + P_1 dV_1) + (dE_2 + P_2 dV_2) =$
$= (c_{v1} dT_1 + P_1 dV_1) + (c_{v2} dT_2 + P_2 dV_2) =$
$= (c_{v1} dT_1 + d(P_1 V_1) - V_1 dP_1) + (c_{v2} dT_2 + d(P_2 V_2) - V_2 dP_2) =$
$= (c_{v1} dT_1 + d(RT_1) - V_1 dP_1) + (c_{v2} dT_2 + d(RT_2) - V_2 dP_2) =$
$= (c_{v1} + R) dT_1 + (c_{v2} + R) dT_2 - \frac{R}{P_1} T_1 dP_1 - \frac{R}{P_2} T_2 dP_2.$

Но $P_1 = P_2 = P$, поэтому
$\omega = (c_{v1} + R) dT_1 + (c_{v2} + R) dT_2 - \frac{R}{P}(T_1 + T_2) dP,$
и $\omega \wedge d\omega \not\equiv 0$, если $c_{v1} \neq c_{v2}$.]