

В общем случае *квазистатического процесса*

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 d'Q - \int_1^2 p dV + \sum_i \int_1^2 X_i dx_i + \sum_j \int_1^2 \mu_j dN_j, \quad (1.8)$$

где p и μ_j — давление и химический потенциал системы, которые равны соответствующим величинам для окружающей среды, ибо система находится в равновесии с окружающей средой. Точно так же внешние силы находятся в равновесии с силами действия системы на окружающую среду, поэтому верхний индекс e у $X_i^{(e)}$ можно опустить. Интегрирование соотношений (1.8) производится вдоль траектории процесса.

Обозначение d' . Так как передаваемое тепло, совершаемая механическая работа и энергия переноса массы зависят от характера процесса, соответствующие бесконечно малые величины не являются точными дифференциалами функций состояния. Обозначение d' введено, чтобы подчеркнуть этот момент.

Работа. В общем случае сила $X^{(e)}$, с которой окружающая среда действует на систему, определяется таким образом, что бесконечно малая работа, производимая при изменении обобщенной координаты x , равна $X^{(e)} dx$. Соотношение (1.6а) лишней раз подчеркивает это определение. В случае давления $X \rightarrow -p$. В квазистатическом процессе система находится в равновесии с окружающей средой, в связи с чем $p^{(e)} = p$, точно так же $X^{(e)} = X$ (внутренняя сила).

Материальное взаимодействие. Аналогично соотношению (1.6б) можно рассматривать как определение химического потенциала j -го компонента окружающей среды. Пока мы можем сказать о химическом потенциале только то, что он является некоторой характеристикой окружающей среды по отношению к j -му компоненту системы, однако он будет широко использоваться начиная с гл. 3. В квазистатическом процессе $\mu_j^{(e)} = \mu_j$.

§ 9. Температура

Температура определяется как величина, позволяющая описывать тепловое равновесие между телами, находящимися в тепловом контакте. Если θ_1 и θ_2 — температуры двух тел, то соотношение $\theta_1 = \theta_2$ является условием теплового равновесия. Если же $\theta_1 > \theta_2$, то при тепловом контакте между двумя телами температура θ_1 будет уменьшаться, а θ_2 — увеличиваться. Очевидно, если $\theta_1 = \theta_2$ и $\theta_2 = \theta_3$, то $\theta_1 = \theta_3$ в соответствии с условием (1.1). В свою очередь понятие температуры основано на соотношении (1.1) (см. задачу 23).

Хотя выбор температурной шкалы на этом этапе рассуждений совершенно произволен, можно ввести абсолютную шкалу, которая будет обоснована при введении второго закона термодинамики. Далее мы всюду будем пользоваться абсолютной или стоградусной температурной шкалой.

Абсолютная температура будет обозначаться через T . Для построения *эмпирической* температурной шкалы можно воспользоваться газовым *термометром*. Произвольную температурную шкалу θ можно преобразовать в абсолютную T с помощью соотношения

$$\frac{T}{T_0} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_\theta}{(pV)_{\theta_0}}, \quad T_{\text{тройной точки воды}} = 273,16^\circ \text{K} \quad (1.9)$$

(см. гл. 2, задача 37). Стоградусная температурная шкала (шкала Цельсия) определяется соотношением

$$0^\circ\text{C} = 273,15^\circ \text{K}.$$

§ 10. Теплоемкость. Удельная теплоемкость

Пусть системе квазистатически сообщается количество тепла $d'Q$. Предположим, что это осуществляется с помощью такого процесса, который, сохраняя постоянной величину x , увеличивает температуру системы на dT ; тогда величину

$$C_x = \frac{d'Q}{dT} \quad (1.10)$$

будем называть *теплоемкостью* системы для такого процесса. Теплоемкость, приходящаяся на единицу массы системы, называется *удельной теплоемкостью*. Теплоемкость одного моля вещества называется *молярной* или *молекулярной теплоемкостью*.

Так как величина $d'Q$ зависит от процесса, то она становится функцией состояния, только когда процесс (или параметр x) определен. Примеры: *теплоемкость при постоянном давлении* (изобарическая теплоемкость) C_p , *удельная теплоемкость при постоянном давлении* (изобарическая удельная теплоемкость) c_p , *теплоемкость при постоянном объеме* (изохорическая теплоемкость) C_V , *удельная теплоемкость при постоянном объеме* (изохорическая удельная теплоемкость) c_V . Можно формально определить величину $C_{\text{ад}} (= 0)$ для адиабатического процесса и $C_{\text{изот}} (= \infty)$ для изотермического процесса.

ОТСТУПЛЕНИЕ 2

«Почему мы топим зимой?»

Песпециалист ответит: чтобы сделать комнату теплее; изучающий термодинамику выразится, возможно, таким образом: «Чтобы подвести