

§ 13. Работа и количество тепла

Приложенные к телу внешние силы могут производить над ним *работу*, которая определяется по общим правилам механики произведениями этих сил на вызываемые ими перемещения. Эта работа может тратиться на приведение тела в состояние макроскопического движения (вообще на изменение его кинетической энергии), на перемещение тела во внешнем поле (например, на поднятие его в поле тяжести). Нас, однако, будет больше всего интересоваться случай, когда в результате произведенной над телом работы меняется его объем (т. е. внешние силы производят сжатие тела, оставляя его как целое неподвижным).

Условимся везде в дальнейшем считать положительной работу R , производимую внешними силами над данным телом. Отрицательная же работа, $R < 0$, будет соответственно означать, что данное тело само производит работу (равную $|R|$) над какими-либо внешними объектами (например, при своем расширении).

Имея в виду, что сила, действующая на единицу площади поверхности тела, есть давление и что произведение площади элемента поверхности на его перемещение есть описываемый этим элементом объем, найдем, что работа, произведенная над телом при изменении его объема (отнесенная к единице времени), есть

$$\frac{dR}{dt} = -P \frac{dV}{dt} \quad (13,1)$$

(при сжатии тела $dV/dt < 0$, так что $dR/dt > 0$). Эта формула применима как к обратимым, так и к необратимым процессам; при этом требуется соблюдение лишь одного условия — в течение всего процесса тело должно находиться в состоянии механического равновесия, т. е. в каждый момент времени давление должно быть постоянным вдоль всего тела.

Если тело теплоизолировано, то все изменение его энергии связано с производимой над ним работой. В общем же случае нетеплоизолированного тела, помимо работы, тело получает (или отдает) энергию и путем непосредственной передачи от других соприкасающихся с ним тел. Эта часть изменения энергии называется количеством полученного (или отданного) телом *тепла* Q . Таким образом, изменение энергии тела (в единицу времени) можно написать в виде

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \quad (13,2)$$

Подобно работе, условимся считать положительным тепло, получаемое телом от посторонних источников.

Под энергией E в (13,2) надо, вообще говоря, понимать полную энергию тела, включающую кинетическую энергию макроскопического движения. Мы, однако, будем обычно рассматривать

работу, связанную с изменением объема неподвижного тела; в таком случае энергия сводится к внутренней энергии тела.

В условиях, когда работа определяется формулой (13,1), имеем для количества тепла

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt}. \quad (13,3)$$

Предположим, что в течение всего процесса тело можно считать находящимся в каждый данный момент времени в состоянии теплового равновесия, соответствующем значениям энергии и объема тела в этот момент (подчеркнем, что это не означает, что процесс обязательно должен быть обратимым, так как тело может не находиться в равновесии с окружающими телами). Тогда можно написать на основании соотношения (12,3), определяющего дифференциал функции $E(S, V)$ —энергии тела в равновесном состоянии:

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt}.$$

Сравнивая с (13,3), находим для количества тепла

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}. \quad (13,4)$$

Работа dR и количество тепла dQ , получаемые телом при бесконечно малом изменении его состояния, не представляют собой полных дифференциалов каких-либо величин¹⁾. Только сумма $dQ + dR$, т. е. изменение энергии dE , есть полный дифференциал. Поэтому можно говорить об энергии E в данном состоянии, но нельзя говорить, например, о количестве тепла, которым обладает в данном состоянии тело. Другими словами, энергию тела нельзя делить на тепловую и механическую. Такое деление возможно лишь когда речь идет об изменении энергии. Изменение энергии при переходе тела из одного состояния в другое можно разделить на количество тепла, полученное (или отданное) телом, и работу, произведенную над ним (или произведенную им самим над другими телами). Это разделение не определяется однозначно начальным и конечным состояниями тела, а зависит от характера самого процесса. Другими словами, работа и количество тепла являются функциями процесса, происходящего с телом, а не только начального и конечного состояний тела. Это особенно наглядно проявляется в случае, когда с телом происходит круговой процесс, начинающийся и кончающийся в одном и том же состоянии. Действительно, при этом изменение энергии равно нулю, в то время как тело может получить (или отдать) некоторое количество тепла

¹⁾ В этом смысле обозначения dR и dQ не вполне точны, и поэтому мы избегаем ими пользоваться.

(или работы). Математически это выражается тем, что интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала dE равен нулю, а интеграл от dQ или dR , не являющихся полными дифференциалами, отличен от нуля.

Количество тепла, при получении которого температура тела повышается на единицу температуры, носит название *теплоемкости*. Очевидно, что теплоемкость тела зависит от того, в каких условиях происходит его нагревание. Обычно различают теплоемкость C_v при постоянном объеме и теплоемкость C_p при постоянном давлении. Очевидно, что

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad (13,5)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (13,6)$$

Остановимся на тех случаях, когда формула (13,4) для количества тепла неприменима и в то же время оказывается возможным установить для этой величины некоторые неравенства. Существуют процессы, при которых тело не находится в тепловом равновесии, хотя температура (и давление) постоянна вдоль тела. Таковы, например, химические реакции в однородной смеси реагирующих друг с другом веществ. Благодаря наличию в самом теле необратимого процесса (химической реакции) энтропия тела возрастает также и независимо от получаемого им тепла, так что можно утверждать, что будет справедливо неравенство

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (13,7)$$

Другой случай, когда может быть написано аналогичное неравенство, представляет необратимый процесс, в результате которого тело переходит из одного равновесного состояния в другое равновесное же состояние, близкое к исходному, но в течение процесса тело не находится в равновесии¹⁾. Тогда между количеством полученного телом в течение этого процесса тепла δQ и изменением его энтропии δS имеется неравенство

$$\delta Q < T \delta S. \quad (13,8)$$

§ 14. Тепловая функция

Если при процессе остается постоянным объем тела, то $dQ = dE$, т. е. количество получаемого телом тепла равно изменению его энергии. Если же процесс происходит при постоянном давлении, то количество тепла может быть написано в виде дифференциала

$$dQ = d(E + PV) = dW \quad (14,1)$$

¹⁾ Примером является так называемый процесс Джоуля—Томсона (см. § 18) с небольшим изменением давления.