

(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.

некоторой величины

$$W = E + PV, \quad (14,2)$$

которая носит название *тепловой функции* тела¹⁾. Изменение тепловой функции при процессах, происходящих при постоянном давлении, равно, следовательно, количеству тепла, полученного этим телом.

Легко найти, чему равен полный дифференциал тепловой функции. Подставляя $dE = T dS - P dV$ в $dW = dE + P dV + V dP$, находим

$$dW = T dS + V dP. \quad (14,3)$$

Отсюда вытекает, что

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S. \quad (14,4)$$

Если тело теплоизолировано (напомним, что это вовсе не означает, что оно замкнуто), то $dQ = 0$, и из (14,1) следует, что при процессах, происходящих с теплоизолированным телом при постоянном давлении,

$$W = \text{const}, \quad (14,5)$$

т. е. сохраняется его тепловая функция.

Теплоемкость C_v можно на основании соотношения $dE = T dS - P dV$ написать в виде

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (14,6)$$

Для теплоемкости C_p имеем аналогично

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P. \quad (14,7)$$

Мы видим, что при постоянном давлении тепловая функция обладает свойствами, аналогичными тем, которые имеет энергия при постоянном объеме.

§ 15. Свободная энергия и термодинамический потенциал

Работу, произведенную над телом при бесконечно малом изотермическом обратимом изменении его состояния, можно написать в виде дифференциала некоторой величины

$$dR = dE - dQ = dE - T dS = d(E - TS)$$

или

$$dR = dF, \quad (15,1)$$

где

$$F = E - TS \quad (15,2)$$

¹⁾ Ее называют также *энтальпией* или *теплосодержанием*.