

а. Квазистатический изотермический процесс. В таком процессе система находится в контакте с термостатом, имеющим постоянную температуру (тепловым резервуаром), и процесс происходит квазистатически при этой температуре.

б. Квазистатический адиабатический процесс. Так называется квазистатический процесс, при котором система не имеет теплового (и материального) контакта с окружающей средой, но при воздействии системы на окружающую среду или, наоборот, окружающей среды на систему может совершаться работа.

Квазистатические адиабатические процессы иногда называются просто адиабатическими, но, так как может существовать адиабатический необратимый процесс, нужно ясно различать оба эти случая (см. гл. 2, § 1, где обсуждается различие между обратимыми и необратимыми процессами).

§ 6. Первый закон термодинамики

Хотя первый закон термодинамики является частным случаем общего закона сохранения энергии, он предполагает существование внутренней энергии, которая представляет собой термодинамическую величину.

Первый закон термодинамики. При переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 получаемая системой от окружающей среды сумма работы A , теплоты Q и энергии переноса массы Z ¹⁾ определяется только состояниями 1 и 2; эта сумма не зависит от того, каким способом осуществляется переход из 1 в 2. Это означает, что существует такая величина U , характеризующая внутреннее состояние системы, что разность ее значений в состояниях 1 и 2 определяется соотношением

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z. \quad (1.2)$$

Функция U представляет собой внутреннюю энергию системы. Если система характеризуется механической энергией (кинетической или потенциальной), то соотношение (1.2) заменяется соотношением

$$E_2 - E_1 = A + Q + Z, \quad (1.2')$$

где E — полная энергия системы, включая механическую энергию.

Первый закон термодинамики представляет собой закон сохранения энергии. Его можно записать в форме

$$E_{\text{полн}} = \text{const},$$

где $E_{\text{полн}}$ — полная энергия всей системы, включая все подсистемы, участвующие в рассматриваемом процессе. Соотношение (1.2)

¹⁾ Для величины Z автор пользуется термином «mass action», не имеющим однозначного эквивалента в литературе на русском языке. Мы будем пользоваться термином «энергия переноса массы». — Прим. ред.

или (1.2') записано для подсистемы, энергия которой изменяется в результате того, что эта подсистема обменивается энергией с другими частями системы (окружающей средой) с помощью различных механизмов взаимодействия. Работа A , теплота Q и энергия переноса массы Z представляют собой количества энергии, получаемой через соответствующие контакты.

Читатель должен быть знаком с понятиями работы и теплоты хотя бы из курса элементарной физики. Об энергии переноса массы Z , возможно, известно меньше. Она представляет собой количество энергии, которая передается системе не в виде работы или теплоты, а при переносе массы вещества из окружающей среды. Эта величина обычно вводится в учебниках термодинамики значительно позже, а именно при рассмотрении неоднородных систем. Здесь она введена для полноты формулировки первого закона термодинамики.

Вечный двигатель первого рода. Для циклического процесса имеет место соотношение

$$A + Q + Z = 0. \quad (1.3)$$

Следовательно, система производит работу — A над окружающей средой, а получает от окружающей среды в свою очередь $Q + Z$. Вечный двигатель первого рода должен был бы только совершать работу над окружающей средой, ничего не получая от нее. Следовательно, первый закон термодинамики можно назвать также *принципом невозможности вечного двигателя первого рода.*

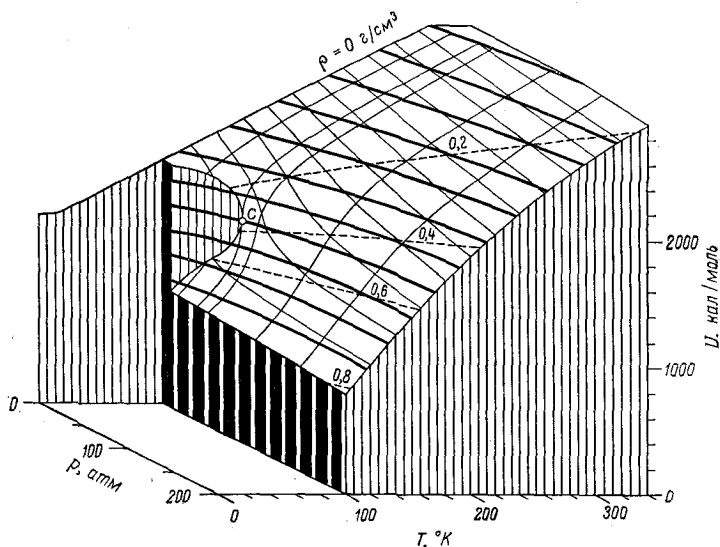
Внутренняя энергия. Внутренней энергией мы называем энергию, заключенную в системе. При этом обычно не учитывается кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия системы во внешнем поле (хотя в некоторых случаях потенциальную энергию можно рассматривать как часть внутренней энергии). При микроскопическом рассмотрении это означает, что внутренняя энергия равна сумме кинетической энергии отдельных молекул и энергии взаимодействия между ними. Однако термодинамика обычно не затрагивает вопроса о природе внутренней энергии. Первый закон термодинамики утверждает, что внутренняя энергия является *функцией состояния*. Аддитивную постоянную, входящую во внутреннюю энергию, можно фиксировать, выбрав некоторое исходное состояние за нулевую точку отсчета внутренней энергии. На фиг. 2 изображена внутренняя энергия воздуха как функция температуры и давления. Точка C является критической (см. пример 8).

Зависимость работы, теплоты и энергии переноса массы от процесса. В отличие от U величины A , Q и Z в соотношениях (1.2) и (1.2') зависят от того, каким способом осуществляется переход из одного состояния в другое. Например, переход из состояния 1

в состояние 2 может осуществляться путем механического воздействия или путем передачи тепла, т. е.

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= A \text{ (процесс I),} \\ U_2 - U_1 &= Q \text{ (процесс II).} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Отсюда следует, что A , Q и Z не являются функциями состояния и что их невозможно выразить через разность функций состояния.



Ф и г. 2. Внутренняя энергия воздуха.

Тем не менее позитивная формулировка первого закона термодинамики состоит в утверждении, что сумма $A + Q + Z$ является функцией состояния.

ОТСТУПЛЕНИЕ 1

Основатели первого закона термодинамики. Если бы в 50-е годы прошлого столетия был поставлен памятник неизвестному ученому, то наиболее подходящей для него была бы следующая надпись: «В память горя и отчаяния тех, кто пытался создать вечный двигатель». Но закон сохранения энергии, или первый закон термодинамики, доказавший тщетность этих попыток, связан преимущественно с тремя великими именами: Майер, Гельмгольц и Джоуль.

Юлиус Роберт Майер (1814—1878) действительно был гением, пришедшим в наш мир с единственной целью: сделать это великое открытие. Германн Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821—1894) назвал этот закон «Erhaltung der Kraft», т. е. законом сохранения энергии.

Подобно Майеру он начал свою деятельность как врач, но прожил замечательную жизнь как величайший физиолог и физик того времени. Джеймс Прескотт Джоуль (1818—1889) работал более сорока лет над экспериментальным исследованием эквивалентности работы и теплоты.

Из этих трех гигантов Майер был первым, кому удалось прийти к этому закону, и последним, чья деятельность была признана. Его жизнь была наиболее драматичной. Ослепляющая вспышка гениального предвидения озарила его, двадцатипятилетнего немецкого корабельного врача, однажды вблизи Явы, когда он заметил, что венозная кровь у оперируемого больного оказалась необыкновенно ярко-красной. Майер предположил, что это может быть связано с созданной Лавуазье теорией окисления крови у животных. Из этой теории следовало, что в тропических зонах процесс окисления крови может происходить медленнее из-за уменьшения скорости теплообмена организма животного с окружающей средой. Обобщение этого наблюдения привело Майера к идее об эквивалентности тепла и механической работы. Следующие три года после этого путешествия Майер работал дома как врач, отдавая все свободное время завершению своей первой работы по сохранению энергии: «Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur». Эта работа была послана в журнал «Poggendorf Annalen», но никогда не была там опубликована. В 1842 г. Либиг опубликовал ее в своем журнале «Annalen der Chemie und Pharmacie», где в течение многих лет она оставалась незамеченной.

До 1851 г. Майер написал четыре статьи. В течение этих лет необыкновенно напряженной работы он не занимался ничем, кроме своей теории. В 1852 г. он заболел психическим расстройством и попал в больницу. Через два года он вышел оттуда, но уже никогда более не возвращался к научной деятельности.

§ 7. Теплота и энтальпия

Предположим, что переход из состояния 1 в 2, обусловленный тепловым воздействием, может происходить также и под влиянием механического воздействия [процесс I в соотношении (1.4)]. Тогда количество тепла Q , которое вводится при тепловом воздействии [процесс II в соотношении (1.4)], можно охарактеризовать эквивалентной работой A . Этот способ определения количества тепла показывает, что оно может измеряться в единицах работы. Принятая единица определяется соотношением (для термодинамической калории ¹⁾)

$$1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж.}$$

Эквивалентность теплоты и работы, чему соответствуют, в частности, соотношения (1.4), по сути дела и представляет собой первый закон термодинамики. Экспериментальное определение теплового эквивалента работы было осуществлено Джоулем.

Если изменение состояния системы происходит при *постоянном давлении* (изобарический процесс), то механическая работа, связанная с изменением объема ΔV , определяется просто как $-p\Delta V$.

¹⁾ Существует несколько различных определений калории.