

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.

Если при этом не производится никакой другой работы, то, согласно первому закону, должно выполняться соотношение

$$U_2 - U_1 = p(V_1 - V_2) + Q.$$

Поэтому удобно ввести функцию

$$H = U + pV$$

и записать

$$H_2 - H_1 = Q. \quad (1.4')$$

Введенная здесь величина H называется энтальпией, или тепловой функцией.

§ 8. Применение первого закона термодинамики к инфинитезимальным процессам

Для инфинитезимального процесса соотношение (1.2) можно записать в форме

$$dU = d'Q + d'A + d'Z. \quad (1.5)$$

В частности, если окружающая среда представляет собой одну простую систему, то

$$d'A = -p^{(e)}dV + \sum_i X_i^{(e)}dx_i, \quad (1.6a)$$

$$d'Z = \sum_{j=1}^c \mu_j^{(e)}dN_j \quad (= \sum_{j=1}^c \bar{G}_j^{(e)}dn_j), \quad (1.6б)$$

где $p^{(e)}$ — давление окружающей среды, V — объем системы, $X_i^{(e)}$ — сила i -го типа, действующая на систему со стороны окружающей среды, x_i — координата системы, соответствующая силе $X_i^{(e)}$, N_j — число молекул или молей j -го компонента системы¹⁾, $\mu_j^{(e)}$ — химический потенциал (отнесенный к одной молекуле или одному молю) j -го компонента окружающей среды. При квазистатическом инфинитезимальном процессе система находится почти в равновесии с окружающей средой, в связи с чем имеют место соотношения

$$d'A = -pdV + \sum X_i dx_i, \quad (1.7a)$$

$$d'Z = \sum_j \mu_j dN_j. \quad (1.7б)$$

¹⁾ Если N_j представляет собой число молей, то его обозначают через n_j ; химический потенциал, отнесенный к одному молю, обозначается через \bar{G}_j (см. гл. 3, § 3). Иногда вместо числа молекул или молей используется масса j -го компонента M_j . В этом случае химический потенциал относится к 1 г. В настоящей книге, если не оговорено иное, химический потенциал обычно отнесен к одной молекуле или к одному молю.