

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.

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 соотношение (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).