

при этом системой работу обозначим буквой A . Тогда

$$Q = \Delta U + A. \quad (11)$$

Понятно, что все величины, входящие в уравнение (11), должны быть выражены в одних и тех же единицах энергии. Если бы мы имели в виду измерять теплоту Q и энергию U в калориях, тогда как A — в единицах работы, то в уравнении (11) мы должны были бы перед A поставить в виде множителя термический эквивалент единицы работы; такое начертание принято многими. Однако на практике такое начертание уравнений не имеет никаких преимуществ, так как нельзя заранее сказать, потребуется ли по существу задачи вести выкладки в калориях или, скажем, в джоулях.

Чтобы не обременять формулы лишними обозначениями, мы нигде не пишем символов термического эквивалента единицы работы и механического эквивалента единицы тепла, оставляя, таким образом, открытым вопрос, в каких именно единицах выражены Q , U и A — в калориях или в единицах работы. Требуется только помнить, что для всех членов уравнения единица энергии при числовых выкладках должна быть взята одна и та же (если Q и U измерены в калориях, то и A должно быть выражено в калориях; если A измерено в джоулях, то и Q и U должны быть выражены в джоулях, и т. д.).

§ 79. Изобарная и изотермическая работа газа

Как было показано в § 76, в общем случае, когда при расширении тела давление изменяется, работу, производимую телом вследствие расширения, надо вычислять по формуле

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv.$$

Эта формула приобретает весьма простой вид, когда нагревание и связанное с ним расширение тела происходит изобарно, т. е. при неизменном давлении. В этом случае p как величину постоянную можно вынести за знак интеграла:

$$A_p = p(v_2 - v_1). \quad (12)$$

Работа, производимая телом при изобарном расширении, равна произведению давления на приращение объема.

Эту формулу чаще всего приходится применять для расчета работы, производимой телом при изменении агрегатного состояния — при кипении жидкостей, при плавлении; давление в этих случаях остается неизменным до тех пор, пока вся жидкость не выкипит или пока все твердое тело не расплавится.

В качестве примера на применение формулы изобарной работы рассчитаем мощность паровой машины, работающей одним наполнением (т. е. работающей без прекращения впуска пара в цилиндр на какой-либо части хода поршня или, как говорят, без «отсечки пара»). Пусть давление пара в котле на 3 ат превышает давление наружного воздуха; объем цилиндра 10 л, вал делает 200 об/мин, потери на трение 10%.

Чтобы получить работу в килограмметрах, выразим давление в $\kappa\Gamma/\text{м}^2$ и объем в кубических метрах. Легко видеть, что 3 ат = 30 000 $\kappa\Gamma/\text{м}^2$ и 10 л = $\frac{1}{100}$ м³. По формуле $A_p = p(v_2 - v_1)$, где в данном случае $v_2 - v_1$ есть объем цилиндра, а p — рабочее давление пара, находим, что при каждом ходе поршня машина производит работу $30\,000 \cdot \frac{1}{100} \kappa\Gamma\text{м} = 300 \kappa\Gamma\text{м}$. Работа, производимая машиной в 1 сек. с учетом потери на трение, равна $A_p = 0,9 \cdot 300 \cdot \frac{200}{60} \kappa\Gamma\text{м} = 900 \kappa\Gamma\text{м}$. Но работа в 1 сек. есть мощность: $W = \frac{A}{t} = 900 \kappa\Gamma\text{м}/\text{сек}$.

Чтобы получить мощность машины в лошадиных силах, надо разделить полученное число на 75: таким образом находим, что машина имеет мощность 12 л.с.

Для вычисления работы изотермического расширения тела по общей формуле работы расширения

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv$$

надо знать, как при постоянстве температуры изменяется давление в зависимости от объема.

Для идеального газа, взятого в количестве ν молей, $p = \nu \frac{RT}{v}$.

Подставим это выражение в приведенную выше формулу и, учитывая, что вследствие изотермичности процесса T есть величина постоянная, вынесем νRT за знак интеграла. Тогда под знаком интеграла мы будем иметь дифференциал натурального логарифма: $\frac{dv}{v} = d \ln v$. Следовательно, изотермическая работа идеального газа равна:

$$A_t = \nu RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (13)$$

Эта формула имеет широчайшее применение в приближенных термодинамических расчетах и поэтому является одной из важнейших формул термодинамики. Заметим, что отношение объемов $\frac{v_2}{v_1}$ в этой формуле можно заменить обратным отношением давлений $\frac{p_1}{p_2}$, так как на изотерме $p\nu = \text{const}$:

$$A_t = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (14)$$

Понятно, что, желая получить работу расширения выраженной в килограмметрах, мы должны газовую постоянную R подставить

в формулу (13) или (14), выразив ее тоже в килограмметрах ($R = 0,848 \text{ кГм}$); если R выражено в калориях или в эргах, то соответственно и A_t будет выражено в калориях или эргах.

Согласно закону Джоуля внутренняя энергия идеального газа не изменяется при изотермическом расширении или сжатии газа. Это означает, что *вся сообщаемая газу при изотермическом расширении теплота идет на производство работы; вся работа, затрачиваемая на изотермическое сжатие газа, отдается газом в форме тепла*; для идеального газа при $t = \text{const}$

$$Q_t = A_t. \quad (15)$$

Следовательно, приведенные выше формулы могут в равной мере служить как для расчета производимой газом изотермической работы, так и для расчета теплоты Q_t , потребной для изотермического расширения газа, иначе говоря, «скрытой теплоты» изотермического расширения.

§ 80. Термохимические уравнения

Применим первое начало термодинамики к химическим процессам. Химические процессы обычно сопровождаются либо выделением тепла, либо поглощением тепла. Те процессы, при которых система выделяет тепло, называют *экзотермическими*¹⁾, а те, при которых система поглощает подводимое извне тепло, называют *эндотермическими*²⁾.

В зависимости от условий, при которых происходит химическая реакция, наряду с выделением или поглощением тепла система может в одних случаях производить работу, в других случаях может оказаться, что для поддержания химического процесса требуется затрата работы. Значительную работу система способна произвести в тех случаях, когда образуются газообразные продукты реакции. Примером может служить взрыв пороха. Многие реакции могут быть «электрифицированы» посредством гальванических элементов; химические процессы, протекающие в гальваническом элементе, сопровождаются производством работы, идущей на образование электрического тока. Обратный пример представляют собой реакции, протекающие при электролизе; здесь химический процесс требует затраты работы.

В термохимии *убыль внутренней энергии системы называют условно тепловым эффектом реакции*. В действительности убыль внутренней энергии может быть отдана частично в форме тепла, частично в форме работы. Какая именно часть убыли внутренней энергии будет отдана в форме тепла и какая в форме работы, это

¹⁾ От греческого слова *εξ* — в н е.

²⁾ От греческого слова *ενδω* — в н у т р ь.