

4,1868 килоджоулей. Тысячную долю этой величины мы будем называть просто *калорией*. Полезно заметить, что универсальная газовая постоянная  $R$ , выраженная в калориях, равна

$$R = 1,9858 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \approx 2 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

## § 16. Когда можно пользоваться представлением о количестве тепла, содержащемся в теле

1. *Количество тепла, полученное телом, не является функцией состояния.* Это непосредственно видно из уравнения (15.3). Действительно, разность  $U_2 - U_1$  зависит только от начального и конечного состояний системы, тогда как работа  $A_{12}$  зависит еще от пути перехода. Поэтому и количество тепла  $Q = U_2 - U_1 + A_{12}$  также зависит от пути перехода, т. е. от способа, каким система была приведена в рассматриваемое состояние. Это и значит, что величина  $Q$  не есть функция состояния системы. Перевести систему в рассматриваемое состояние можно бесчисленным множеством способов. Во всех этих способах системе сообщается одна и та же внутренняя энергия, но разделение этой величины на работу и сообщенное тепло в разных способах будет разным. Если задано состояние системы, но не указан процесс, каким это состояние было достигнуто, то ничего нельзя сказать о количестве тепла, запасенном системой при переходе в рассматриваемое состояние. В этом смысле нельзя говорить о количестве тепла, содержащемся или запасенном в теле. Но всегда можно говорить о запасе внутренней энергии, так как он не зависит от способа приведения системы в рассматриваемое состояние. О количестве же тепла, сообщенном телу, имеет смысл говорить лишь в том случае, когда *указан процесс*, каким система переходила в рассматриваемое состояние.

Следующая аналогия может разъяснить суть дела. Допустим, что озеро пополняется водой за счет дождя и за счет воды втекающей в него реки. Имеет смысл говорить о количестве воды, которое попадает в озеро за сутки из реки, а также о количестве воды, выпадающей в него за то же время в виде дождя. Но лишено смысла утверждение, что в озере, рассматриваемом безотносительно к процессам его наполнения, содержится столько-то кубических метров дождевой и столько-то кубических метров речной воды. В озере есть единая вода, и она могла попасть туда различными способами. Так и о внутренней энергии, содержащейся в теле, не имеет смысла говорить, что она состоит из столько-то единиц работы и столько-то единиц тепла. Безотносительно к процессам, какими тело получало внутреннюю энергию, ее разделение на работу и тепло лишено всякого содержания.

2. Очень распространен термин «тепловая энергия». Его ни в коем случае не следует понимать в смысле количества тепла, запасенного телом в процессе теплообмена. Под тепловой энергией следует понимать внутреннюю энергию тела. Поэтому нет надобности в особом термине «тепловая энергия». Но при правильном понимании

его можно и сохранить, чтобы напомнить о связи строго научного понятия внутренней энергии с субъективными ощущениями тепла и холода, из которых оно возникло. Кроме того, термином «тепловая энергия» с особой выразительностью подчеркивается, что речь идет об энергии, связанной с внутренним хаотическим движением атомов и молекул. Тело, обладающее запасом тепловой (внутренней) энергии, в термодинамике называется *тепловым резервуаром*.

Про тепловой резервуар говорят также, что он содержит определенный *запас тепла*. Но в этом случае под теплом понимают внутреннюю энергию, а не количество тепла, полученное телом в процессе теплообмена. Все эти несовершенства терминологии, как и самый термин «количество тепла», наука получила в наследство от теории теплорода. Последняя рассматривала теплоту как гипотетическую невесомую жидкость, содержащуюся в телах, которая не может быть создана или уничтожена. Говорили о законе сохранения теплорода, аналогичном закону сохранения обыкновенного вещества. С этой точки зрения естественно было говорить о запасе тепла или теплорода в теле безотносительно к способу, каким тело было приведено в рассматриваемое состояние. Эти воззрения, не представляющие сейчас никакого интереса, довольно долго удерживались в науке. Причина этого в том, что они подтверждались калориметрическими измерениями и некоторыми другими явлениями природы. И сейчас в калориметрии часто рассуждают так, как если бы был справедлив «закон сохранения количества теплоты». Так поступают, например, при вычислении температуры смеси двух жидкостей или теплоемкости тел при калориметрических измерениях. Так же поступают и в математической теории теплопроводности. Основы последней были заложены французским математиком Фурье (1768—1830) в первой четверти 19 века и полностью сохранили свое значение в настоящее время. Математическая теория теплопроводности (в твердых и жидких телах) исходит из предположения, что при всех процессах тепло не возникает и не уничтожается, а может только перемещаться из одних мест пространства в другие. Такое представление, конечно, противоречит механической теории теплоты. Однако при выполнении некоторых условий явления протекают так, как если бы это представление было верно. Выяснение этих условий представляет не только исторический интерес, но и необходимо по существу.

3. Представление о количестве тепла как об определенной величине, содержащейся в теле, и о сохранении этой величины возникло на основе таких опытов, в которых на изменения системы тел наложены определенные ограничения. Допустим, например, что система заключена в адиабатическую оболочку. Рассечем ее мысленно на две подсистемы  $B$  и  $C$ , соприкасающиеся друг с другом вдоль некоторой поверхности. Каждая из этих подсистем уже не будет адиабатически изолирована. Если процесс, происходящий в оболочке, является

квазистатическим, то на основании первого начала термодинамики для этих подсистем можно написать

$$Q^B = U_2^B - U_1^B + A^B,$$

$$Q^C = U_2^C - U_1^C + A^C,$$

где  $Q^B$  и  $Q^C$  — теплоты, полученные подсистемами  $B$  и  $C$ , а  $A^B$  и  $A^C$  — произведенные ими работы. Предполагая, что внутренняя энергия всей системы равна сумме внутренних энергий подсистем  $U = U^B + U^C$ , и складывая предыдущие равенства, получим

$$Q^B + Q^C = (U_2 - U_1) + (A^B + A^C).$$

Работа  $A^B$ , совершенная подсистемой  $B$ , состоит из двух частей: работы над внешними телами и работы над подсистемой  $C$ . Аналогичное утверждение справедливо и для подсистемы  $C$ . Ввиду равенства действия и противодействия работа подсистемы  $B$  над подсистемой  $C$  равна и противоположна по знаку работе подсистемы  $C$  над подсистемой  $B$ . Поэтому из суммы  $A^B + A^C$  эти работы выпадают, и мы получаем  $A^B + A^C = A$ , где  $A$  — работа всей системы над внешними телами. Итак,

$$Q^B + Q^C = U_2 - U_1 + A.$$

Но для адиабатически изолированной системы  $U_1 - U_2 = A$ , а потому

$$Q^B + Q^C = 0.$$

Количество тепла, полученное подсистемой  $B$ , равно и противоположно по знаку количеству тепла, полученному подсистемой  $C$ . Это значит, что явления в адиабатически изолированной системе происходят так, как если бы выполнялся «закон сохранения количества теплоты».

Полученный результат без труда распространяется на более общий случай. Допустим, что термодинамическая система, заключенная в адиабатическую оболочку, состоит из  $n$  не перемешивающихся подсистем, химически не реагирующих друг с другом и имеющих разные температуры. Между подсистемами может происходить только теплообмен. Если  $Q_i$  — тепло, полученное  $i$ -й подсистемой, то

$$\sum_{i=1}^n Q_i = 0.$$

4. Рассмотрим, далее, явления, происходящие в системе при постоянном объеме или при постоянном давлении. Именно такие явления привели к представлению о «законе сохранения количества тепла», так как все калориметрические опыты производились либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. То же самое относится к явлениям теплопроводности. Если объем постоянен, то работа  $A_{12}$  равна нулю, и формула (15.2) переходит в

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (V = \text{const}). \quad (16.1)$$

Если же постоянно давление, то  $A_{12} = P (V_2 - V_1) = \Delta (PV)$ , и мы получаем

$$Q = \Delta U + \Delta (PV).$$

Введем новую величину

$$I = U + PV. \quad (16.2)$$

Она, очевидно, есть функция состояния, так как величины  $U$ ,  $P$ ,  $V$  сами являются функциями состояния. Тогда

$$Q = I_2 - I_1 = \Delta I \quad (P = \text{const}). \quad (16.3)$$

Функция  $I$  играет важную роль в термодинамике. Она называется *энтальпией* или *тепловой функцией*. Иногда ее называют также *теплосодержанием*. Но этот последний термин неудачен, и мы им пользоваться не будем. *Энтальпию можно определить как функцию состояния, приращение которой при изобарическом процессе дает тепло, полученное системой.*

Таким образом, если объем системы остается постоянным, то тепло  $Q$  равно приращению внутренней энергии системы. Если же постоянно давление, то оно выражается приращением энтальпии. В обоих случаях величина  $Q$  не зависит от пути перехода, а только от начального и конечного состояний системы. Поэтому на основании опытов при постоянном объеме или при постоянном давлении и могло сложиться представление о какой-то величине  $Q$ , содержащейся в теле и не зависящей от способа приведения его из нулевого состояния в рассматриваемое. Величина  $Q$  имеет различный смысл в зависимости от того, что остается постоянным: объем или давление. В первом случае под  $Q$  следует понимать внутреннюю энергию, во втором — энтальпию. Но в ранних опытах это различие ускользало от наблюдений, так как опыты производились с твердыми и жидкими телами, для которых оно незначительно благодаря малости коэффициентов теплового расширения твердых и жидких тел. В обоих случаях имеет место сохранение величины  $Q$ , но оно сводится к закону сохранения энергии.

5. В связи с тем, что теплота и работа не являются функциями состояния, для бесконечно малых количеств теплоты и работы мы употребляем обозначения  $\delta Q$  и  $\delta A$ , но не пользуемся обозначениями  $dQ$  и  $dA$ . Этим мы хотим подчеркнуть, что величины  $\delta Q$  и  $\delta A$  не могут рассматриваться как полные дифференциалы, т. е. не всегда могут быть представлены как бесконечно малые приращения каких-то функций состояния. Такое представление возможно лишь в частных случаях, например, для  $\delta Q$  в случае процессов при постоянном объеме или давлении. Количества  $\delta Q$  и  $\delta A$  являются какими-то бесконечно малыми величинами, но не приращениями определенных функций. Напротив, бесконечно малые изменения внутренней энергии, энтальпии, давления, объема, температуры и пр. мы обозначаем символами  $dU$ ,  $dI$ ,  $dP$ ,  $dV$ ,  $dT$ , ... Этим мы хотим указать, что такие

величины являются *полными дифференциалами*, т. е. во всех без исключения случаях могут рассматриваться как бесконечно малые приращения функций состояния  $U, I, P, V, T, \dots$  Если забыть, что величины типа  $\delta Q$  и  $\delta A$  в общем случае не являются приращениями функций состояния и обращаться с ними как с полными дифференциалами, то можно прийти к грубым ошибкам. Один пример такого рода будет приведен в § 47.

## § 17. Закон Гесса

1. Применим уравнения (16.1) и (16.3) к химическим реакциям. В термохимии *тепловым эффектом реакции называется количество тепла, выделяющееся в этой реакции*. Тепловой эффект реакции называется также *теплотой образования*, если в результате реакции получается какое-либо определенное химическое соединение. Реакция называется *экзотермической*, если она сопровождается выделением тепла, и *эндотермической*, если она идет с поглощением тепла. В первом случае тепловой эффект считается положительным, во втором — отрицательным. Обозначая тепловой эффект реакции буквой  $W$ , можно написать  $W = -Q$ . Если реакция идет при постоянном объеме, то в силу уравнения (16.1)

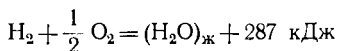
$$W_V = U_1 - U_2 = -\Delta U. \quad (17.1)$$

Индекс  $V$  указывает на постоянство объема системы во время реакции. Аналогично, при постоянном давлении из уравнения (16.3) получаем

$$W_P = I_1 - I_2 = -\Delta I. \quad (17.2)$$

Из уравнений (17.1) и (17.2) непосредственно следует, что *тепловой эффект реакции зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных стадий реакции*. Это положение было установлено эмпирически в 1840 году русским академиком Г. И. Гессом (1802—1850) еще до открытия первого начала термодинамики, следствием которого оно является. Оно называется *правилом или законом Гесса*. Ясно, что правило Гесса относится либо к реакциям, идущим при постоянном давлении, либо к реакциям при постоянном объеме.

2. Если начальные и конечные продукты реакции все находятся в твердом или жидком состояниях, то обе величины  $W_V$  и  $W_P$  практически не отличаются одна от другой. Это связано с тем, что объем системы практически остается неизменным, а потому работа, производимая системой против внешнего давления, пренебрежимо мала. Не так обстоит дело в тех случаях, когда среди исходных или конечных продуктов реакции встречаются газообразные. Тогда работа системы против внешних сил сравнима с изменением внутренней энергии во время реакции, и тепловые эффекты  $W_V$  и  $W_P$  становятся существенно разными. В этих случаях тепловой эффект обычно рассматривают при постоянном давлении. При заданной температуре тепловой эффект реакции  $W_P$  очень слабо зависит, а в случае идеальных газов совсем не зависит от величины внешнего давления (разумеется, поддерживаемого постоянным). Если тепловой эффект определен при  $25^\circ\text{C}$  и 760 мм рт. ст., то он называется *стандартным*. Значение теплового эффекта указывается в виде слагаемого в правой части уравнения соответствующей химической реакции. Так, уравнение



означает, что при сгорании одного моля газообразного водорода (при  $25^\circ\text{C}$  и 760 мм рт. ст.) с образованием одного моля жидкой воды выделяется 287 кДж