

Первый закон и уравнение Эйнштейна.

Первый закон термодинамики не позволяет рассчитать абсолютных значений энергии системы. Расчету поддаются только разности энергий, например, увеличение стандартной внутренней энергии при нагревании системы от температуры T_1 до температуры T_2

$$U_{T_2}^0 - U_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (1)$$

Можно сказать, что внутреннюю энергию системы при давлении p и температуре T_2 мы можем знать с точностью до константы

$$U(T_2, p) - U_{T_1=0}^0 = \int_{T_1=0}^{T_2} c_V dT + \int_{p=1\text{бар}}^p \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dT \quad (2)$$

и этой константой в формуле (2) служит величина $U_{T_1=0}^0$, энергия системы при абсолютном нуле и давлении 1 бар. Можно отсчитывать энергию системы и от какого-то другого уровня.

Возможность определения абсолютных значений энергии предлагает формула Эйнштейна, связывающая энергию системы с ее массой:

$$E = mc^2 = U; c = 3 \times 10^8 \text{ м/сек} - \text{ скорость света в вакууме} \quad (3)$$

Формула применима при любой температуре и давлении, и, следовательно, масса системы зависит от температуры и давления. Можно записать, например,

$$U_{T_1=0}^0 = m(T_1 = 0\text{K}, p_1 = 1\text{бар})c^2; \\ U(T_2, p) - U_{T_1=0}^0 = (m(T_2, p) - m(T_1 = 0\text{K}, p = 1\text{бар}))c^2 \quad (4)$$

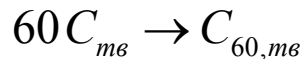
Если мы будем измерять массу системы с нужной точностью, верхняя формула даст возможность определять абсолютные значения энергии, а нижняя - изменения энергий. Калориметрические измерения потеряют смысл.

Возможно ли использовать формулу Эйнштейна для определения реальных химических энергий? Нашу проверку начнем с нижней формулы (4). Изменение стандартной внутренней энергии моля графита при переходе от $T_1 = 0\text{K}$ к $T_2 = 298\text{K}$ составляет 1 кДж. Это означает, что масса моля графита изменилась на

$$\Delta m = \frac{\Delta U}{c^2} = \frac{1000}{9 \times 10^{16}} = 1,1 \times 10^{-14} \text{ кг}$$

т.е. относительное изменение массы составляет $1,0 \times 10^{-12}$.

Рассчитаем изменение массы в химической реакции



$$\Delta H_{f,298}^0(C_{60,mв}) = 2334 \text{ кДж / моль} \approx \Delta U_{f,298}^0(C_{60,mв})$$

$$\{\text{Дж}\} = \{\text{кг} \times \text{м}^2 / \text{сек}^2\};$$

$$\Delta m = \frac{2334000}{c^2} = \frac{2334000}{9 \times 10^{16}} = 2.6 \times 10^{-11} \text{ кг}$$

Таким образом, при реакции образования моля фуллерена C_{60} (0,720 кг) относительное увеличение массы этого моля составит $3,6 \times 10^{-11}$.

В обоих приведенных примерах нужная точность измерения массы недостижима. Массы химических элементов в настоящее время известны с точностью до шестого знака после запятой, что свидетельствует о возможности зафиксировать относительное изменение массы на уровне $\sim 10^{-8}$, нам же требуются в тысячу раз более чувствительные измерения. Если нет возможности определить изменения массы с нужной точностью, теряют смысл и измерения абсолютных величин массы (энергии). Использование верхней строчки в уравнении (4) целесообразно, если мы сможем измерить молекулярную массу вещества (в граммах!) с точностью до одиннадцатого знака после запятой! Мы возвращаемся к первоначальному утверждению: «Первый закон позволяет определить энергию системы с точностью до константы». Уравнение Эйнштейна не помогло!

В заключении уточним понятие «закрытая система». Такая система не может обмениваться веществом с окружающей средой, однако масса системы может изменяться за счет перемены температуры и давления. Постоянными в закрытой системе остаются числа молей компонент. Существование формулы Эйнштейна не влияет на форму записи уравнения первого закона для закрытой системы

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Никакого δZ в правую часть уравнения добавлять не нужно!