

Глава X

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 10.1. Внутренняя энергия системы

1. Всякая термодинамическая система в любом состоянии обладает некоторой энергией W , называемой **полной энергией системы**. Полная энергия включает в себя кинетическую энергию механического движения системы как целого или ее макроскопических частей, потенциальную энергию, зависящую от положения системы во внешнем силовом поле (гравитационном, электрическом или магнитном), а также **внутреннюю энергию U** , зависящую только от внутреннего состояния системы.

В термодинамике обычно рассматривают макроскопически неподвижные системы, не подверженные действию внешних полей. Для таких систем значения полной и внутренней энергий совпадают. Поэтому понятие внутренней энергии является одним из основных в термодинамике. В состав внутренней энергии входит энергия всевозможных видов движения и взаимодействия друг с другом всех частиц (молекул, атомов, ионов и т. п.), образующих рассматриваемую систему. Например, во внутреннюю энергию газообразного тела входят:

- а) кинетическая энергия хаотического (теплового) поступательного и вращательного движения молекул;
- б) кинетическая и потенциальная энергия колебаний атомов в молекулах;
- в) потенциальная энергия, обусловленная силами межмолекулярного взаимодействия;
- г) энергия электронных оболочек атомов и ионов;
- д) энергия движения и взаимодействия частиц (нуклонов) в ядрах атомов.

2. Внутренняя энергия является однозначной функцией термодинамического состояния системы. Ее значение в каком-либо произвольно выбранном состоянии не зависит от того, каким образом система пришла в это состояние. Иначе говоря, изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида процесса перехода. В частности, если в результате какого-либо процесса система возвращается в исходное состояние, то полное изменение ее внутренней энергии равно нулю.

Внутренняя энергия системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, зависит только от температуры и внешних параметров системы. Например, внутренняя энергия U простой системы постоянной массы M зависит от абсолютной температуры T и объема V системы:

$$U = \varphi(V, T) = \varphi(Mv, T), \quad (10.1)$$

где $v = V/M$ — удельный объем системы. Соотношение (10.1) называют **калорическим уравнением состояния** простой системы.

3. Внутренняя энергия, подобно потенциальной энергии в механике, может быть определена только с точностью до постоянного слагаемого U_0 , зависящего от выбора «начала отсчета» внутренней энергии, т. е. от выбора состояния, в котором внутреннюю энергию системы принимаем равной нулю. Однако это несущественно, так как в термодинамических расчетах приходится определять не абсолютные значения U внутренней энергии системы, а не зависящие от U_0 изменения этой энергии ΔU в различных термодинамических процессах, совершаемых системой. По той же причине под внутренней энергией обычно понимают только те ее составляющие, которые и з м е н я ю т с я в рассматриваемых термодинамических процессах. Например, в дальнейшем мы не будем касаться процессов, сопровождающихся изменениями энергии электронных оболочек атомов и ионов, а также изменениями внутриядерной энергии. Поэтому под внутренней энергией кристаллического диэлектрика мы будем понимать только кинетическую и потенциальную энергию, связанную с тепловыми колебаниями атомов, молекул или ионов, из которых «построен» этот диэлектрик. Очевидно, что при расчете внутренней энергии металлов нужно учитывать не только энергию тепловых колебаний ионов, но также и энергию теплового движения электронов проводимости. Под внутренней энергией газа мы будем понимать энергию теплового движения (поступательного, вращательного и колебательного) молекул и потенциальную энергию их взаимодействия. Наконец, в случае идеального газа нет сил межмолекулярного взаимодействия, и внутренняя энергия равна сумме энергий беспорядочного (теплового) движения всех молекул.

4. Если термодинамическая система находится во внешнем силовом поле, то разбиение ее полной энергии W на сумму членов, соответствующих различным формам энергии, строго говоря, неосуществимо. Однако в некоторых простейших случаях можно считать, что

$$W = W_{\text{к}}^{\text{мех}} + W_{\text{п}}^{\text{внеш}} + U, \quad (10.2)$$

где $W_{\text{к}}^{\text{мех}}$ — кинетическая энергия механического движения системы как целого или ее макроскопических частей, $W_{\text{п}}^{\text{внеш}}$ — потенциальная энергия, зависящая от положения системы во внешнем силовом поле, U — внутренняя энергия системы.

§ 10.2. Теплота и работа

1. Возможны два различных способа изменения энергии термодинамической системы при ее взаимодействии с внешними телами: путем совершения работы и путем теплообмена. В дальнейшем будем говорить, что в первом случае обмен энергией между системой и внешними телами осуществляется в ф о р м е р а б о т ы, а во втором — в ф о р м е т е п л о т ы. Соответственно количество энергии, переданной системе внешними телами в форме работы, будем называть **работой**, совершенной над системой, а количество энергии, передан-