

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-

ной системе внешними телами в форме теплоты, будем называть количеством теплоты, или просто теплотой, сообщенной системе.

Первый способ передачи энергии известен из механики. Он осуществляется при силовом взаимодействии системы с внешними телами. Поэтому можно говорить, что работу над системой производят внешние силы. Очевидно, что для совершения работы над макроскопически неподвижной системой необходимо, чтобы перемещались взаимодействующие с ней внешние тела, т. е. чтобы изменялись внешние параметры состояния системы. Если, кроме того, на систему не действуют внешние силовые поля, то обмен энергией между системой и внешней средой может осуществляться путем работы только в процессе изменения объема и формы системы. При этом работу над простой системой (например, газообразной) производят силы давления на нее со стороны внешней среды. Легко видеть, что работа A' , совершаемая внешними силами над системой, должна быть численно равна и противоположна по знаку работе A , совершаемой при этом самой системой над внешней средой или, как обычно говорят, «против внешних сил»: $A' = -A$.

2. Теплообмен между телами или частями одного и того же тела обусловлен различием значений их температуры. Например, в батарее водяного отопления передача энергии от горячей воды, протекающей по батарее, к менее нагретым стенкам батареи осуществляется путем конвективного теплообмена. В свою очередь, передача энергии в форме теплоты через стенку батареи от более нагретой внутренней поверхности стенки к менее нагретой наружной поверхности происходит путем теплопроводности. Однако теплообмен может осуществляться не только между соприкасающимися друг с другом телами, т. е. путем теплопроводности и конвективного теплообмена, но также и между удаленными телами без посредства какой-либо промежуточной среды. Этот вид теплообмена называют теплообменом излучением, так как он происходит за счет испускания и поглощения телами электромагнитного излучения. Именно таким способом Земля непрерывно получает огромную энергию от Солнца.

3. Итак, в отличие от энергии системы, являющейся однозначной функцией состояния этой системы, понятия теплоты и работы имеют смысл только в связи с процессом изменения состояния системы. Они являются энергетическими характеристиками этого процесса. В дальнейшем мы убедимся в том, что для перевода системы из одного и того же исходного состояния 1 в одно и то же конечное состояние 2 нужно сообщить системе разное количество теплоты и совершить над системой разную работу в зависимости от вида процесса 1—2, т. е. в зависимости от того, через какие промежуточные состояния проходит система. Между тем изменение энергии системы не зависит от вида процесса и полностью определяется конечным и начальным состояниями. Таким образом, теплоту и работу нельзя рассматривать как различные виды энергии системы, а следовательно, нельзя говорить ни о «запасе работы», ни о «запасе теплоты» в системе.

4. Два способа обмена энергией между макроскопическими системами — путем совершения работы и путем теплообмена — качественно различны и неравноценны. В самом деле, совершение работы над системой может непосредственно привести к изменению любого вида энергии системы. Например, при абсолютно упругом ударе двух тел изменение кинетической энергии любого из них в точности равно работе сил, действующих на это тело со стороны другого. Если соударяющиеся тела не вполне упруги, то часть работы сил идет на увеличение внутренней энергии этих тел. Наконец, в случае быстрого сжатия газа в цилиндре с подвижным поршнем работа, совершаемая над газом, целиком идет на увеличение внутренней энергии газа.

Энергия, сообщаемая системе в форме теплоты, непосредственно идет на увеличение энергии беспорядочного движения частиц системы (атомов, молекул и т. п.), т. е. на увеличение внутренней энергии системы. Это связано с самым механизмом процессов теплообмена: путем теплопроводности, конвекции и излучения. Во всех этих процессах передача энергии осуществляется за счет обмена энергией непосредственно между хаотически движущимися частицами тел. Рассмотрим, например, теплообмен между двумя соприкасающимися телами. Частицы тела с более высокой температурой обладают в среднем большей кинетической энергией теплового движения, чем частицы тела, имеющего меньшую температуру. Поэтому частицы первого тела, сталкиваясь с частицами второго тела, передают им часть своей кинетической энергии. В результате интенсивность теплового движения частиц первого тела и его внутренняя энергия уменьшаются, а интенсивность теплового движения частиц второго тела и его внутренняя энергия увеличиваются. Соответственно температура первого тела постепенно понижается, а второго — повышается. Когда температуры тел выравниваются, средние значения кинетической энергии теплового движения частиц в обоих телах также становятся одинаковыми. При этом теплообмен между телами прекращается, так как при столкновениях частиц энергия с равной вероятностью передается как от первого тела второму, так и в обратном направлении.

5. В реальных условиях оба способа передачи энергии системе (в форме работы и в форме теплоты) сопутствуют друг другу. Например, при нагревании тела расширяются и совершают работу против сил внешнего давления. В Международной системе единиц (СИ) теплота так же, как и работа, измеряется в джоулях.

Однако в теплотехнике до сих пор принято измерять теплоту и внутреннюю энергию в калориях (кал) или в килокалориях (ккал), причем $1 \text{ ккал} = 10^3 \text{ кал}$. Калорией (международной калорией) называют количество теплоты, которое эквивалентно 4,1868 Дж. Величину $J = 4,1868 \text{ Дж/кал}$ называют механическим эквивалентом теплоты, а величину $\frac{1}{J} = 0,239 \frac{\text{кал}}{\text{Дж}}$ — тепловым эквивалентом работы.

6. Термодинамическую систему называют **изолированной в механическом отношении**, если она не может обмениваться с внешней

средой энергией в форме работы. Примером такой системы является газ, заключенный в абсолютно жесткий сосуд постоянного объема.

Термодинамическую систему называют **изолированной в тепловом отношении (адиабатически изолированной)**, если отсутствует теплообмен между ней и внешней средой. Для осуществления адиабатической изоляции системы ее нужно окружить теплонепроницаемой оболочкой (например, поместить в сосуд Дьюара). Систему можно также считать адиабатически изолированной, если изменение ее состояния в рассматриваемом процессе происходит столь быстро, что за время протекания всего процесса теплообмен практически не успевает совершаться.

Наконец, термодинамическую систему называют **замкнутой, или изолированной**, если отсутствует всякий обмен энергией между ней и внешней средой. Для таких систем справедлив **закон сохранения энергии: полная энергия замкнутой системы остается неизменной при любых процессах, происходящих в этой системе.**

7. В заключение следует сказать, что помимо работы и теплообмена существует еще один способ изменения энергии системы — путем **м а с с о о б м е н а** с внешней средой, т. е. путем изменения количества вещества, содержащегося в системе. Систему называют **закрытой**, если она изолирована таким образом, что между ней и внешней средой не может происходить обмен веществом. В противном случае систему называют **открытой**. Таким образом, термодинамическую систему можно считать замкнутой, если она не только изолирована в механическом и тепловом отношениях, но также является еще и закрытой. В дальнейшем мы будем рассматривать только закрытые системы, химический состав и масса которых сохраняются неизменными во всех термодинамических процессах.

§ 10.3. Первый закон термодинамики

1. Из закона сохранения энергии следует, что при переходе термодинамической системы из какого-либо начального состояния 1 в другое состояние 2 изменение внутренней энергии системы¹ $\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1$ должно быть равно сумме работы A'_{1-2} , совершаемой над системой внешними силами, и количества теплоты Q_{1-2} , сообщаемого системе:

$$\Delta U_{1-2} = A'_{1-2} + Q_{1-2}. \quad (10.2')$$

Работа A_{1-2} , совершаемая системой против внешних сил в том же процессе перехода из состояния 1 в состояние 2 , численно равна и противоположна по знаку работе внешних сил: $A_{1-2} = -A'_{1-2}$. Поэтому

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2}. \quad (10.3)$$

Это уравнение является математической записью **первого закона термодинамики**, который можно сформулировать следующим образом:

¹ Напомним, что мы рассматриваем только закрытые, макроскопически неподвижные системы, не находящиеся во внешнем гравитационном, электрическом или магнитном поле.