

фиксируется заданной величиной температуры. Нельзя адиабатически перевести воду из более нагретого состояния 2 в менее нагретое состояние 1. Но обратный адиабатический переход 1 в 2 возможен и фактически осуществляется в опытах Джоуля.

## § 14. Внутренняя энергия

1. Понятие внутренней энергии относится только к равновесным состояниям термодинамических систем. Поэтому мы будем здесь предполагать, что начальное и конечное состояния системы равновесны. Однако процессы, переводящие систему из одного состояния в другое, а следовательно, и промежуточные состояния, вообще говоря, могут быть и неравновесными.

*Внутренней энергией системы  $U$  называется функция состояния, приращение которой во всяком процессе, совершаемом системой в адиабатической оболочке, равно работе внешних сил над системой при переходе ее из начального состояния в конечное.* Возможность введения такой функции состояния основана на том, что работа над системой в адиабатической оболочке зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от способа перехода. Начальное состояние мы будем обозначать индексом 1, конечное — индексом 2. Таким образом, если система помещена в адиабатическую оболочку, то

$$U_2 - U_1 = A_{12}^{\text{внеш}}, \quad (14.1)$$

где  $U_1$  и  $U_2$  — внутренние энергии системы в состояниях 1 и 2, а  $A_{12}^{\text{внеш}}$  — работа, производимая над системой внешними силами при переходе ее из состояния 1 в состояние 2 по любому пути. Разумеется, слово «приращение» надо понимать не в арифметическом, а в алгебраическом смысле. Внутренняя энергия системы может как возрастать, так и убывать, а работа  $A_{12}^{\text{внеш}}$  может быть и положительной, и отрицательной.

Может случиться, что адиабатический переход системы из состояния 1 в состояние 2 невозможен. Тогда определение (14.1) теряет смысл. Но в таких случаях, как подчеркивалось в предыдущем параграфе, возможен обратный адиабатический переход из состояния 2 в состояние 1. Им и надо воспользоваться для определения изменения внутренней энергии, т. е. вместо формулы (14.1) следует писать

$$U_1 - U_2 = A_{21}^{\text{внеш}}. \quad (14.2)$$

Таким образом, используя либо адиабатический переход  $1 \rightarrow 2$ , либо обратный адиабатический переход  $2 \rightarrow 1$ , всегда можно определить разность внутренних энергий в любых состояниях 1 и 2.

2. Как и всякая энергия, внутренняя энергия определена не однозначно, а с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Такая неоднозначность не может отразиться на реальном содержа-

нии физических выводов. Реальный смысл имеют не сами энергии, а их *разности* в различных состояниях, значения которых от выбора произвольной постоянной не зависят. Одно из состояний, безразлично какое, можно принять за нулевое и условиться считать, что внутренняя энергия системы в этом состоянии равна нулю. Тогда внутренняя энергия в любом другом состоянии определится уже однозначно. Таким образом, можно дать следующее определение внутренней энергии. *Внутренней энергией системы в каком-либо (равновесном) состоянии называется работа, которую должны совершить внешние силы, чтобы любым возможным адиабатическим путем перевести систему из нулевого состояния в рассматриваемое.* Если адиабатический процесс в таком направлении невозможен, то надо воспользоваться обратным процессом и заменить приведенное определение следующим. *Внутренней энергией системы в каком-либо (равновесном) состоянии называется взятая с противоположным знаком работа, которую должны произвести внешние силы, чтобы любым адиабатическим путем перевести систему из рассматриваемого состояния в нулевое.*

3. Если за нулевое принять другое состояние, то значения внутренней энергии во всех остальных состояниях изменятся на одну и ту же постоянную. Действительно, пусть  $O$ ,  $O'$  и  $I$  — три произвольные состояния термодинамической системы, из которых  $O$  и  $O'$  принимаются за нулевые. Внутренние энергии системы в состоянии  $I$  относительно нулевых состояний  $O$  и  $O'$  будем обозначать соответственно  $U_1$  и  $U'_1$ . Так как всегда возможен в том или ином направлении адиабатический переход из одного произвольного состояния в другое произвольное состояние, то могут представиться только четыре различных случая, изображенные на рис. 13. Стрелки означают направления, в которых возможны адиабатические переходы. В случае *a* для определения энергии  $U'_1$  изберем адиабатический переход из  $O'$  в  $I$  через промежуточное состояние  $O$ , т. е. переход  $O'OI$ . По определению внутренней энергии

$$U'_1 = A_{O'O} + A_{O1},$$

$$U_1 = A_{O1}, \quad U_{OO'} = A_{O'O}.$$

Поэтому

$$U'_1 - U_1 = U_{OO'}. \quad (14.3)$$

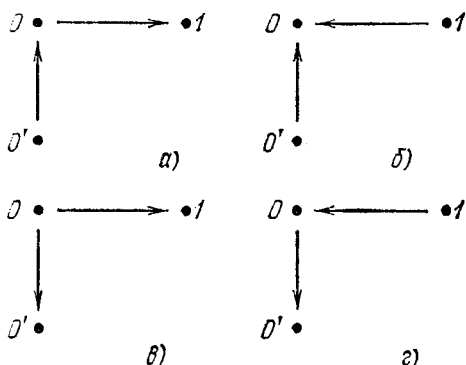


Рис. 13.

То же самое соотношение справедливо и во всех остальных случаях. Действительно, в случае *г* применимо уже рассмотренное рассуждение, но для обратного адиабатического перехода  $100'$ . В случае *б* могут быть две возможности, в зависимости от того, какой из двух адиабатических переходов  $O' \rightarrow I$  или  $I \rightarrow O'$  возможен. Достаточно

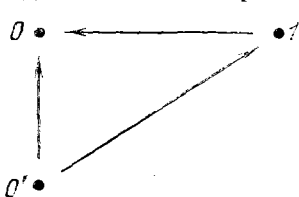


Рис. 14.

рассмотреть одну из этих возможностей, например, первую (рис. 14). Совершив адиабатический переход из  $O'$  в  $O$  через промежуточное состояние  $I$ , можно написать

$$U_{O'O} = A_{O'I} + A_{IO} = U'_I - U_I,$$

т. е. мы снова приходим к соотношению (14.3). Оно показывает, что разность  $U'_I - U_I$  не зависит от выбора состояния  $I$ ,

а только от состояний  $O$  и  $O'$ . Тем самым наше утверждение доказано. Случай *в* совершенно аналогичен случаю *б*.

4. Для квазистатических процессов  $A^{\text{внеш}} = -A$ . В этом случае вместо (14.1) можно написать

$$U_1 - U_2 = A, \quad (14.4)$$

т. е. работа системы при адиабатических процессах совершается за счет убыли внутренней энергии.

5. Отметим одну трудность, которая встречается при описанном способе введения понятия внутренней энергии. При очень высоких температурах все вещества переходят в состояние полностью или частично ионизованного газа, называемого плазмой. Не существует материалов, из которых можно было бы изготовить оболочку для удержания вещества в таком состоянии \*).

Таким образом, не всегда возможно даже приближенно осуществить адиабатическую изоляцию системы. В этих условиях понятие адиабатической оболочки превращается в абстракцию, лишенную реального содержания. Становится бессодержательным и определение внутренней энергии с помощью адиабатической оболочки. Существует, по-видимому, единственный путь, каким может быть преодолена эта трудность. Он дается на основе представлений молекулярно-кинетической теории. В этом случае внутренняя энергия тела определяется как сумма кинетической энергии внутренних движений составляющих его частиц (молекул, атомов, электронов и т. п.) и потенциальной энергии силовых полей, с помощью которых осуществляется взаимодействие между этими частицами. Однако, если температуры не очень высоки, определение внутренней энергии, использующее представление об адиабатической оболочке, вполне возможно и более соответствует духу аксиоматической термодинамики.

\* Удержание плазмы может быть осуществлено только силовыми полями. В звездах оно осуществляется полями тяготения. В земных условиях проблема удержания горячей плазмы возникла в связи с попыткой осуществления управляемой термоядерной реакции. Плазму пытаются удерживать с помощью сильных магнитных полей, воздействующих на заряженные частицы, из которых она состоит. Но таким путем не может быть достигнута полная адиабатическая изоляция системы, хотя бы уже потому, что плазма, нагретая до весьма высоких температур, интенсивно теряет энергию на электромагнитное излучение. Кроме того, силовые поля, удерживающие плазму, оказывают влияние на ее состояние, и следовательно, меняют запас энергии в ней.

6. Следует подчеркнуть, что говоря о внутренней энергии, отвлекаются от макроскопических движений системы и от воздействий на нее внешних силовых полей. Внутренняя энергия зависит только от параметров, характеризующих внутреннее состояние тела, но не может явно зависеть от его макроскопического движения и от внешних сил, действующих на тело. Понятие внутренней энергии, строго говоря, относится к телам, находящимся в состоянии термодинамического равновесия. На неравновесные состояния оно может быть распространено в тех случаях, когда рассматриваемая система тел может быть разделена на достаточно малые макроскопические части, каждая из которых в рассматриваемый момент времени практически находится в равновесном состоянии. В такой системе различные малые макроскопические части могут двигаться с различными скоростями, находиться под разными давлениями и иметь разные температуры. В этих случаях полная энергия системы складывается из: 1) кинетической энергии движения ее макроскопических частей, 2) потенциальной энергии системы в поле внешних сил и 3) внутренней энергии.

Внутренняя энергия в свою очередь состоит из суммы внутренних энергий макроскопических подсистем, на которые мысленно можно разделить всю систему, а также энергии взаимодействия этих подсистем. Взаимодействие между подсистемами осуществляется посредством *молекулярных сил*, действие которых простирается на малые расстояния порядка  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  см. Ввиду этого энергия взаимодействия макроскопических подсистем пропорциональна площади поверхности, вдоль которой они соприкасаются между собой. Она называется поэтому *поверхностной энергией*. В большинстве случаев поверхностной энергией пренебрегают, так как ею обладают только молекулы тонкого пограничного слоя, объем которого пренебрежимо мал по сравнению с объемами самих подсистем. В таком приближении внутренняя энергия обладает свойством *аддитивности*, т. е. внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий подсистем, из которых она состоит. Но пренебрегать поверхностной энергией можно не всегда. Например, этого нельзя делать при рассмотрении явлений *поверхностного натяжения*, так как сами эти явления обусловлены именно наличием поверхностной энергии.

Если адиабатическая оболочка, в которую заключена система, жесткая, то при всех процессах работа системы равна нулю. При отсутствии внешних силовых полей такая система является изолированной или замкнутой. Ее внутренняя энергия при любых изменениях сохраняется постоянной.

7. Приведенное выше термодинамическое определение внутренней энергии указывает принципиальный способ измерения этой величины. Для этого тело надо адиабатически изолировать и измерить работу, производимую над ним внешними силами, когда тело переходит по любому пути из нулевого состояния в рассматри-

ваемое или обратно. Таким путем можно найти внутреннюю энергию тела как функцию макроскопических параметров, характеризующих его состояние.

В результате тело будет «энергетически проградуировано», т. е. каждому состоянию его будет сопоставлено вполне определенное значение внутренней энергии. Такое тело может быть использовано в качестве калориметра для измерения внутренней энергии других тел. Всякий калориметр, в сущности, представляет собой тело, помещенное в жесткую адиабатическую оболочку и проградуированное по внутренней энергии. Такое тело называют *калориметрическим телом*. В ту же оболочку могут помещаться другие тела, внутреннюю энергию которых требуется измерить. Калориметрическим телом может служить, например, определенная масса воды или другой жидкости. Внутренняя энергия жидкости практически зависит только от температуры, так как давление обычно поддерживается постоянным или меняется мало. Малые же изменения давления, ввиду малой сжимаемости жидкости, практически не сказываются на ее внутренней энергии. Измерение внутренней энергии тела в калориметре сводится к более удобной манипуляции — измерению температуры. Если температура тела, погруженного в калориметр, отличается от температуры калориметра, то начнется процесс выравнивания температур. Внутренние энергии тела и калориметра начнут меняться, пока в системе не установится общая температура. Внутренняя энергия, потерянная телом, будет равна внутренней энергии, полученной калориметром, так как тело и калориметр образуют замкнутую систему, энергия которой меняться не может. Таким образом, по изменению внутренней энергии калориметра можно судить об изменении внутренней энергии рассматриваемого тела. С изложенной здесь точки зрения классические работы Джоуля по определению механического эквивалента тепла сводятся к градуировке водяного калориметра в механических единицах энергии.

## § 15. Количество тепла. Математическая формулировка первого начала термодинамики

1. Если система помещена в адиабатическую оболочку, то единственным способом изменить ее внутреннюю энергию является производство над ней макроскопической работы, что достигается путем изменения внешних параметров. Однако, если адиабатической изоляции нет, то изменение внутренней энергии возможно и без производства макроскопической работы. Так, при соприкосновении горячего и холодного тел внутренняя энергия переходит от горячего тела к холодному, хотя при этом макроскопическая работа и не совершается.

*Процесс обмена внутренними энергиями соприкасающихся тел, не сопровождающийся производством макроскопической работы,*