

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,*

называется теплообменом. Энергия, переданная телу окружающей средой в результате теплообмена, называется количеством тепла, или просто теплом, полученным телом в таком процессе.

Изменение внутренней энергии тела во время теплообмена, в сущности, обусловлено также работой каких-то внешних сил. Но это не есть макроскопическая работа, связанная с изменением внешних макроскопических параметров. Она является *микроскопической работой*, т. е. складывается из работ, производимых молекулярными силами, с которыми на молекулы и атомы тела действуют молекулы и атомы окружающей среды. Так, при приведении тела в контакт с горячим газом передача энергии от газа к телу осуществляется посредством столкновений молекул газа с молекулами тела.

2. Сформулируем математически первое начало термодинамики с учетом теплообмена. Пусть интересующая нас термодинамическая система  $I$  (рис. 15) находится в тепловом контакте с какой-то системой  $II$ . Вся система  $I + II$  заключена в адиабатическую оболочку, однако граница  $AB$  между системами является теплопроводящей. При этих условиях система  $I + II$  не может обмениваться теплом с окружающей средой, однако теплообмен между системами  $I$  и  $II$  может происходить. Допустим далее, что оболочка, в которую заключена система  $II$ , жесткая, так что никакой работы система  $II$  производить не может. Система  $I$ , напротив, может совершать работу над окружающей средой. На схематическом рис. 15 система  $I$  изображена в виде цилиндра с подвижным теплопроводящим поршнем. Стенки цилиндра — адиабатические, а дно  $AB$  может проводить тепло. Адиабатические стенки на рисунке изображены двойными линиями, проводящая перегородка  $AB$  — сплошной линией.

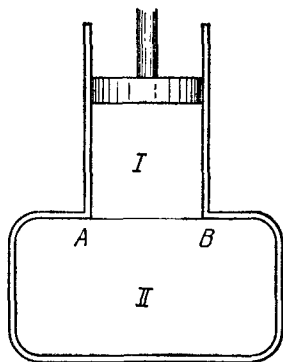


Рис. 15.

Пусть система  $I + II$  перешла из произвольного состояния 1 в другое состояние 2, в результате чего совершена работа  $A_{12}$  над внешними телами. Эту работу совершала только система  $I$ . Так как составная система  $I + II$  адиабатически изолирована, то

$$A_{12} = (U_1 + U'_1) - (U_2 + U'_2),$$

где  $U$  — внутренняя энергия системы  $I$ , а  $U'$  — системы  $II$ . Поскольку нас интересует поведение только системы  $I$ , перепишем это соотношение так:

$$A_{12} = U_1 - U_2 + (U'_1 - U'_2).$$

Убыль внутренней энергии системы  $II$  есть, по определению, количество тепла, полученное системой  $I$  в рассматриваемом процессе. Обозначим эту величину  $Q$ . Тогда по определению

$$Q = U'_1 - U'_2 = -\Delta U', \quad (15.1)$$

и предыдущее соотношение примет вид

$$Q = U_2 - U_1 + A_{12}. \quad (15.2)$$

Это уравнение и дает математическую формулировку первого начала термодинамики. Оно утверждает, что *тепло  $Q$ , полученное системой, идет на приращение ее внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  и на производство внешней работы.*

3. Для уяснения понятия количества тепла полезно обратить внимание на следующее обстоятельство. Согласно определению *о величине  $Q$  следует судить по изменению состояния не самой системы  $I$ , а системы  $II$ , с которой она обменивается теплом.* Иначе соотношение (15.2) было бы не физическим законом, а простым определением понятия тепла  $Q$ . Если же по определению величину  $Q$  находить по изменению внутренней энергии системы  $II$ , то соотношение (15.2) становится физическим утверждением, допускающим экспериментальную проверку. Действительно, все три величины:  $U_2 - U_1$ ,  $A_{12}$  и  $Q$ , входящие в соотношение (15.2), могут быть измерены независимо, а потому можно экспериментально проверить, удовлетворяют они соотношению (15.2), или не удовлетворяют. Исторически понятие о теплоте как о количественной величине возникло из калориметрических измерений. В этих измерениях о количестве тепла, сообщенного телу, судят по изменению температуры калориметра, с которым тело обменивается теплом. Все это согласуется с определением величины  $Q$ , даваемым соотношением (15.1): система  $II$  играет роль калориметра.

4. Соотношение (15.2) остается справедливым и в общем случае, т. е. при любых изменениях состояния системы  $I$ . Однако выражение (15.1) подлежит обобщению. Допустим, например, что составная система  $I + II$  заключена в адиабатическую оболочку, но оболочка, окружающая систему  $II$ , не является жесткой. В этих условиях система  $II$  может совершать работу. Если  $A_{\text{полн}}$  — полная работа составной системы  $I + II$ , то

$$A_{\text{полн}} = U_1 - U_2 + (U'_1 - U'_2).$$

Полная работа складывается из работы  $A_{12}$  системы  $I$  и работы  $A'_{12}$  системы  $II$ :  $A_{\text{полн}} = A_{12} + A'_{12}$ . Поэтому предыдущее соотношение по-прежнему можно записать в виде (15.2), если величину  $Q$  определить выражением

$$Q = U'_1 - U'_2 - A'_{12}. \quad (15.3)$$

5. Для бесконечно малого или элементарного квазистатического процесса уравнение (15.2) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (15.4)$$

или

$$\delta Q = dU + P dV. \quad (15.5)$$

Если процесс круговой, т. е. в результате него система возвращается в исходное состояние, то  $U_2 = U_1$ , и следовательно,  $Q = A$ . В круговом процессе все тепло, полученное системой, идет на производство внешней работы.

Если  $U_1 = U_2$  и  $Q = 0$ , то  $A = 0$ . Это значит, что невозможен процесс, единственным результатом которого является производство работы без каких бы то ни было изменений в других телах. Механизм, в котором осуществляется такой процесс, называется *перпетуум мобиле* (вечным двигателем). Таким образом, из первого начала термодинамики следует невозможность перпетуум мобиле. Нескончаемые попытки построить такой двигатель, с настойчивостью предпринимавшиеся в прежние века, да иногда встречающиеся и теперь (конечно, среди неграмотных в физике людей), неизменно оканчивались неудачей. Это привело к тому, что невозможность перпетуум мобиле была возведена в принцип, по своему содержанию эквивалентный принципу сохранения энергии.

6. Ясно, что единицы работы и энергии могут служить также единицами количества тепла, хотя исторически было не так. Пока не была установлена кинетическая природа тепла, для этих величин пользовались различными единицами. Использование одних и тех же единиц удобно не только в теоретических исследованиях, но и на практике, так как при этом во всех соотношениях выпадают численные множители, являющиеся коэффициентами перевода количества тепла из тепловых единиц в механические или обратно. В системе СИ единицей количества тепла является *джоуль*, в системе СГС — *эрг*. Однако во времена теории теплорода для измерения количества тепла была введена особая единица — *калория*. *Малая калория* или *грамм-калория* есть количество тепла, которое надо сообщить одному грамму чистой воды, чтобы повысить ее температуру на один градус Цельсия. Тысяча грамм-калорий составляет *большую калорию* или *килокалорию*. Для большей определенности различали нулевую калорию, 15-градусную, 20-градусную и другие калории. Например, 20-градусная калория определялась как количество тепла, потребное для нагревания 1 г чистой воды от 19,5 до 20,5 °С. В настоящее время надобность в особой единице для измерения количества тепла отпала. Калория не входит в число единиц системы СИ или системы СГС. Она является *внесистемной единицей*. Однако, ввиду привычности и наглядности этой единицы, имеет смысл в отдельных случаях пользоваться ею. В настоящее время применяется *международная килокалория*, содержащая по определению

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