

§ 3. Внутренняя энергия. Работа и теплота. Первое начало термодинамики.

Энергия является фундаментальной величиной, которая характеризует каждую физическую систему в определенных ее состояниях. Энергия – очень гибкое понятие. Можно говорить о кинетической энергии макроскопического тела или одной молекулы, можно говорить о потенциальной энергии тела, можно говорить об энергии сжатой пружины и т.д. Всякий раз существенным при этом является понятие состояния. В механике это может быть состояние свободного движения тела с данной скоростью или состояние нахождения тела в данном месте потенциального поля. Под состоянием может пониматься определенный тип движения тела или системы тел. Например состояние колебаний маятника. В термодинамике естественно возникает понятие об энергии системы или тела в данном термодинамическом состоянии. В последнем, важном для нас случае, из рассмотрения обычно исключается поступательное и вращательное движение системы как целого. Это обстоятельство отражено в термине **внутренняя энергия**, который используется в термодинамике вместо термина **энергия**.

Общим для всех определений энергии можно считать то, что ее изменение при изменении состояния физической системы равно **работе**, которую необходимо совершить, чтобы осуществить данное изменение состояния. В простых случаях, когда речь идет о кинетической или потенциальной энергии тела, мы имеем дело с хорошо определенной в механике работой силы, и данное утверждение очевидно. Сложнее обстоит дело в термодинамике. Состояние термодинамической системы может быть изменено совершением над ней работы (часто говорят – механической работы), понимаемой как работа действующих на систему сил. Такая работа совершается при изменении объема системы и равна взятой со знаком минус работе A , совершаемой системой при изменении ее объема (определяемой соотношением (2.10), если система в процессе изменения состояния находится в механическом равновесии). Известно также, что если система находится в тепловом контакте с термостатом, то изменение состояния может быть осуществлено за счет **теплообмена** с термостатом, или при изменении состояния может происходить теплообмен с термостатом. При теплообмене система отдает термостату или

получает от него некоторое количество **теплоты**. Не следует думать, что это количество теплоты будет запасено в системе или отдано ею в виде так называемой тепловой энергии. Передача теплоты – это один из способов изменения внутренней энергии системы.

В середине 19-го века Джоуль провел опыты, убедительно доказавшие эквивалентность теплоты и механической работы. На **микроскопическом (молекулярном уровне)** эквивалентность означает, что процесс передачи тепла от одного тела к другому также сводится к совершению работы при взаимодействии молекул одного тела с молекулами другого тела. Это взаимодействие носит, однако, случайный статистический характер. Наблюдаемое при тепловом контакте нагревание одного тела и охлаждение другого выступает как средний результат реализации колоссального числа событий. Будучи таковым, этот результат становится практически достоверным и количественно предсказуемым.

Заметим, что при наличии теплового контакта между более нагретым телом и менее нагретой термодинамической системой часто можно наблюдать, что более нагретое тело остывает, его температура понижается, в то время как температура менее нагретой термодинамической системы остается практически неизменной. Достаточно представить себе в качестве менее нагретой термодинамической системы смесь жидкой воды и льда при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пока лед не растает, все подводимое к такой термодинамической системе тепло будет идти на плавление льда. Таким образом, подводимое тепло не всегда бывает «осязаемым», т.е. приводит к увеличению температуры, а может расходоваться на осуществление фазового перехода. В таких случаях говорят о теплоте фазового перехода.

Эквивалентность теплоты и механической работы позволяет выражать теплоту в единицах работы. На практике часто, однако, используется специальная единица измерения теплоты –

калория. По соглашению одна калория - это такое количество теплоты, которое при сообщении его одному грамму воды увеличивает температуру воды на один градус. Поскольку свойства воды зависят от давления и температуры, то в определении калории оговаривается величина внешнего давления – 1 атм. , и то, что

нагревание должно произойти от 19,5 °С до 20,5 °С. Согласно опытам Джоуля и последующим уточнениям

$$1 \text{ кал} \cong 4,185 \text{ Дж} . \quad (3.1)$$

Количество теплоты, сообщенное термодинамической системе или отданное системой в результате протекания некоторого процесса, на опыте может быть измерено с помощью устройства, называемого калориметром.

Эквивалентность теплоты и механической работы наиболее полно выражается в записи закона сохранения внутренней энергии. Этот закон называют также **первым началом термодинамики**. В отличие от механики, в которой энергии выступает как один из важнейших интегралов движения, в термодинамике на основании опыта постулируется, что термодинамическая система обладает внутренней энергией U , являющейся функцией состояния системы. Первое начало термодинамики гласит, что при переходе термодинамической системы из состояния 1 с внутренней энергией $U(1)$ в состояние 2 с внутренней энергией $U(2)$ изменение внутренней энергии $U(2) - U(1)$ не зависит от пути перехода и равно сумме полученных системой при некотором способе перехода теплоты Q и работы $-A$ (минус A), совершенной над системой внешними силами:

$$U(2) - U(1) = Q - A . \quad (3.2)$$

Запись первого начала термодинамики в виде (3.2) относится к закрытым системам. Для открытых систем, находящихся в материальном контакте с термостатом, в правой части (3.2) может также присутствовать вклад, связанный с изменением энергии из-за перехода в систему или ухода из нее некоторого количества составляющего систему вещества.

Разность $U(2) - U(1)$ в левой части (3.2) имеет строго определенное значение для выбранных состояний 1 и 2. Величины же Q и A в правой части (3.2) могут иметь различные значения в зависимости от того, как осуществляется переход из состояния 1 в состояние 2. В этом мы наглядно убедимся ниже при рассмотрении цикла Карно. По этой причине в отличие от внутренней энергии, которая является

функцией состояния термодинамической системы, количество полученной системой при переходе из одного состояния в другое теплоты Q и величина совершенной при этом переходе над системой работы $-A$, относятся к **функциям процесса**. Значения функций процесса зависят не только от начального и конечного состояний термодинамической системы, но и от того как (по какому пути) осуществлен переход между этими состояниями.

Первое начало термодинамики не позволяет однозначно определять абсолютные значения внутренней энергии термодинамической системы в ее различных состояниях. На практике это и не требуется. Во всех расчетах с использованием внутренней энергии необходимо знать лишь ее изменение при изменении состояния термодинамической системы. Запись первого начала термодинамики в виде (3.2) следует рассматривать как его формулировку в **интегральной форме**, поскольку эта запись допускает переход между удаленными состояниями термодинамической системы, при котором конечные значения могут иметь как разность внутренних энергий в левой части (3.2), так и величины в правой части этого равенства. Для многих целей более удобной является дифференциальная **форма первого начала термодинамики**.

Рассмотрим термодинамическую систему, состояние которой может быть определено заданием каких-либо двух из трех переменных p , V и T . Это может быть некоторое количество однородной жидкости или газа. Любая функция состояния, например внутренняя энергия U , выступает при этом как функция двух выбранных переменных (параметров состояния). Пусть в результате некоторого процесса, при котором система получает малое количество теплоты δQ и над системой совершается малая работа $-\delta A$, внутренняя энергия системы получила также малое приращение dU . Согласно первому началу термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (3.3)$$

Использование разных букв d и δ в обозначениях малых величин имеет определенный смысл. Буква d является символом дифференциала функции, равного приращению функции при малом изменении ее аргументов. Использование этой

буквы в обозначении dU указывает не только на малость величины dU , но и что приращение внутренней энергии может быть найдено как дифференциал функции, выражающий это приращение через изменения параметров состояния (аргументов внутренней энергии как функции состояния) в рассматриваемом процессе. Малость величин δQ и $-\delta A$ гарантирует возможность представления приращения внутренней энергии в виде дифференциала функции. Символ δ здесь просто указывает на малость абсолютного значения соответствующих величин. Поскольку теплота Q и работа $-A$ не являются **в общем случае** функциями состояния термодинамической системы, а принимают разные значения в зависимости от того, как осуществляется переход от одного состояния к другому, то малые количества δQ и $-\delta A$ могут не выражаться как дифференциалы функций параметров состояния.

Будем считать, что рассматриваемый процесс протекает квазистатически. При малом изменении состояния системы можно пренебречь изменением в ней давления p и представить совершенную над системой в течение процесса работу $-\delta A$ согласно (2.9) в виде

$$-\delta A = -pdV, \quad (3.4)$$

из которого ясно, что положительная работа совершается над системой при уменьшении ее объема. Подставляя (3.4) в (3.3), приходим к **дифференциальной форме записи первого начала термодинамики**

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (3.5)$$

В последующих преобразованиях соотношения (3.5) нам потребуется символ частной производной. Напомним, что помимо указания переменной, по которой производится дифференцирование, это символ содержит еще указание на другие аргументы функции, которые при ее дифференцировании остаются постоянными.

Так символ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ обозначает производную от внутренней энергии системы U по температуре системы T при постоянном объеме. Этот символ подсказывает также, какие переменные выбраны для определения состояния системы.

Выберем сначала в качестве параметров состояния температуру системы T и ее объем V . При малом изменении состояния системы в результате сообщения ее теплоты δQ и совершения над системой работы $-\delta A$ термодинамические параметры T и V приобретут также малые приращения dT и dV соответственно. Приращение внутренней энергии dU можно тогда представить в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.6)$$

Из (3.5), (3.6) следует строгое соотношение, выражающее количество полученной системой теплоты через приращения ее температуры и объема:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (3.7)$$

Если в качестве независимых параметров состояния системы выбраны ее температура T и давление p , то функцией состояния в (3.5) наряду с внутренней энергией U становится и объем системы V . При малом изменении состояния системы, когда ее температура и давление получают соответственно приращения dT и dp , для приращений внутренней энергии и объема системы можно записать

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp, \quad (3.8)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (3.9)$$

С помощью (3.5), (3.8) и (3.9) количество теплоты, полученной системой в ходе процесса, при котором ее температура и давление получили известные приращения, находится как

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp. \quad (3.10)$$

Наконец, рассуждая в терминах переменных p и V , по аналогии с (3.7), (3.10) получим

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV. \quad (3.11)$$

Формулы (3.7), (3.10), (3.11) дают первый пример строгих соотношений, устанавливаемых термодинамикой. Польза от этих соотношений пока не ясна. Можно лишь сказать, что часто, решая задачи в общем виде, быстрее удастся достичь цели, нежели двигаясь к ней по пути различных приближений.