

Внутренняя энергия и теплота

А. Черноуцан

ОБОБЩЕНИЕ закона сохранения энергии на тепловые процессы потребовало введения двух новых понятий. Во-первых, расширилось само понятие энергии: к знакомой вам механической энергии $E_{\text{мех}}$ добавилась *внутренняя энергия* U . Во-вторых, вы узнали, что для изменения энергии системы не обязательно совершать над ней работу — в процессе теплопередачи энергия переходит от более горячего тела к более холодному на молекулярном уровне, без какого-либо механического движения. Переданную таким образом энергию называют *количеством теплоты* (или *теплотой*) Q . Оба эти понятия входят в первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + A,$$

где A — работа системы против внешних сил. Можно записать его в более общем виде, с учетом возможного изменения механической энергии:

$$Q = \Delta(U + E_{\text{мех}}) + A.$$

По-настоящему, «в полную силу», первый закон термодинамики используется в школе только при изучении процессов, происходящих с идеальным газом, — поскольку газ может существенно изменять свой объем, совершая при этом заметную работу, все три члена в первом начале термодинамики играют одинаково важную роль. Например, при изобарном процессе изменяются как температура газа, так и его объем, и поэтому нужно учитывать как изменение внутренней энергии газа, так и его работу.

В то же время при решении задач, где «участниками» являются жидкости и твердые тела, обычно обходятся формулами для количества теплоты, необходимого для нагревания (охлаждения) тела:

$$Q = cm(t_2 - t_1),$$

для плавления (кристаллизации):

$$Q = \pm \lambda m$$

и для испарения (конденсации):

$$Q = \pm rm.$$

Здесь c — удельная теплоемкость, m — масса тела, t — его температура, λ — удельная теплота плавления, r — удель-

ная теплота парообразования. Наиболее естественным и понятным образом эти формулы используются при составлении уравнения теплового баланса, описывающего теплообмен между телами замкнутой (теплоизолированной) системы. В процессе установления теплового равновесия тела системы обмениваются теплом, и формулы для количества теплоты выглядят здесь вполне уместно (хотя, как мы увидим, и здесь возникают вопросы).

Однако в задачах на превращение механической энергии в тепловую ситуация не столь очевидна. Рассмотрим простейший пример: неупругий удар двух одинаковых шаров, летящих навстречу друг другу с одинаковыми скоростями. При обсуждении вопроса, насколько нагреются шары после соударения, обычно сначала говорят, что вся механическая энергия перешла в тепло, а потом применяют формулу для количества теплоты, необходимого для нагревания тела. Полученное уравнение $\left(2 \frac{mv^2}{2} = c \cdot 2m\Delta t\right)$ позволяет решить задачу. Но возникает естественный вопрос: как можно применять формулы для количества теплоты, если никакого теплообмена в этой задаче нет и в помине? На самом деле слова «энергия перешла в тепло» указывают не на теплообмен, а на изменение внутренней (тепловой) энергии, а первый закон термодинамики в этом случае имеет вид $\Delta U + \Delta E_{\text{мех}} = 0$. Значит, надо использовать формулы не для количества теплоты, а для изменения внутренней энергии. Как же выглядят эти формулы?

Отвлечемся пока от плавления и испарения и выясним, как зависит внутренняя энергия от температуры. Но почему только от температуры? Правильнее поставить вопрос так: как зависит внутренняя энергия тела от температуры и давления? Ведь состояние системы определяется двумя параметрами, и внутренняя энергия должна зависеть от них обоих. Лишь в случае идеального газа внутренняя энергия зависит только от одного параметра — от температуры, а для жидкостей и твердых тел это не так. Правда, поскольку в большинстве задач можно считать, что давление не меняется и

равно, например, атмосферному, достаточно установить зависимость внутренней энергии от температуры при постоянном давлении. Отметим, что приведенные выше формулы для количества теплоты относятся, строго говоря, к изобарным процессам, и в справочниках указаны, например, не просто удельные теплоемкости c , а удельные теплоемкости c_p при постоянном (атмосферном) давлении.

Если же в интересующей вас задаче давление, наряду с температурой, все-таки изменяется, то полезно знать, что при изменении внешнего давления в пределах нескольких атмосфер внутренняя энергия меняется довольно слабо. Например, увеличение давления воды при 300 К на одну атмосферу приводит к уменьшению внутренней энергии на величину порядка 10 Дж/кг, а нагревание всего на 1 К — к увеличению на 4200 Дж/кг. Впрочем, мы постараемся вернуться к вопросу оценки ΔU в разделе «Физический факультатив».

Итак, к делу. Нагреем тело при постоянном давлении на Δt и запишем для этого процесса первый закон термодинамики. Количество теплоты, необходимое для нагревания, равно $Q = cm\Delta t$. Работа против внешних сил равна $A = p\Delta V$, где ΔV — увеличение объема за счет теплового расширения: $\Delta V = V\beta\Delta t = (m/\rho)\beta\Delta t$ (ρ — плотность тела, β — коэффициент теплового расширения). Тогда из первого закона термодинамики $Q = \Delta U + A$ для изменения внутренней энергии получаем выражение

$$\Delta U = \left(c - \frac{\beta}{\rho}\right)m\Delta t,$$

отличающееся от выражения для количества теплоты на ничтожно малую величину (поправка к теплоемкости проявляется только начиная с девятого знака). Поэтому для изменения внутренней энергии можно смело применять такую же формулу, как для количества теплоты, т.е. $\Delta U = cm\Delta t$. Однако надо помнить, что между этими формулами имеется одно принципиальное различие: формула для внутренней энергии применима не только при нагревании, но и при любом другом способе изменения внутренней энергии, например при неупругом ударе.

Пойдем дальше. При плавлении (кристаллизации) изменение объема может быть более значительным, чем при нагревании. Например, при замерзании воды объем увеличивается примерно на 10%, и в расчете на каждый кг воды при атмосферном давлении со-

вершается работа порядка 10 Дж. Это ничтожно мало по сравнению с удельной теплотой плавления $\lambda = 3,34 \cdot 10^5$ Дж/кг, так что поправка к удельной теплоте плавления за счет работы проявляется только в пятом знаке. Опять получаем, что для изменения внутренней энергии при плавлении можно применять такую же формулу, как для количества теплоты. И, опять же, главное отличие формулы для внутренней энергии состоит в том, что она применима независимо от того, каким образом изменилась внутренняя энергия.

Остался третий процесс — испарение жидкости. Будем считать, что испарение происходит в закрытом поршнем сосуде, в котором поддерживается атмосферное давление и соответствующая этому давлению, равному давлению насыщенных паров, температура (для воды 373 К). Оценим произведенную паром работу, учитывая, что объем пара гораздо больше объема воды:

$$A = p(V_n - V_{ж}) \approx pV_n = \frac{m}{M} RT,$$

где M — молярная масса вещества. Изменение внутренней энергии при

этом равно

$$\Delta U = \left(r - \frac{RT}{M} \right) m,$$

относительная поправка к удельной теплоте испарения составляет для воды $RT/(Mr) \approx 0,076$, т.е. почти 8%. Видно, что удельное изменение внутренней энергии заметно отличается от удельной теплоты испарения.

После столь многих аргументов «в защиту внутренней энергии» становится непонятным, почему же все-таки за основные приняты формулы не для ΔU , а для Q ? Почему в технических справочниках приводят значения удельной теплоты испарения, а не удельных изменений внутренней энергии? Чтобы понять, в чем тут дело, обратимся к уравнению теплового баланса — одному из важных для практики применений формул термодинамики.

Как правильно записать закон сохранения энергии для теплообмена между телами теплоизолированной системы? На первый взгляд может показаться, что закон сохранения энергии должен иметь вид $\Delta U = 0$, где U — полная внутренняя энергия, т.е. $\Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots = 0$. Однако это не так. Если

в систему входят тела, объем которых заметно изменяется (газы, пары), то работа системы против внешних сил не равна нулю и не равно нулю изменение полной внутренней энергии, но $\Delta U + A = 0$. Запишем первый закон термодинамики для каждого из тел, входящих в систему: $Q_1 = \Delta U_1 + A_1$, $Q_2 = \Delta U_2 + A_2$, ... и сложим получившиеся уравнения. Так как полная работа тел друг над другом равна нулю (в соответствии с третьим законом Ньютона), сумма $A_1 + A_2 + \dots$ равна только работе против внешних сил A . Поскольку $\Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots = \Delta U$, то, с учетом уравнения $\Delta U + A = 0$, получаем, что закон сохранения энергии надо записывать в виде

$$Q_1 + Q_2 + \dots = 0.$$

Значит, в точное уравнение теплового баланса входят именно количества теплоты, полученные телами системы от других тел, а не изменения их внутренних энергий.

Так что в справочниках действительно все в порядке. Но, усомнившись и развеяв сомнения, мы почувствовали себя гораздо лучше.