

Полная и парциальная энергия системы

Проф. В. Эткин

Аннотация

Для различения различных форм энергии поливариантных систем вводится понятие их парциальной энергии как составляющей полной энергии системы. Показано, что каждая из этих составляющих может быть выражена произведением интенсивного и экстенсивного параметра. Формулируется закон аддитивности парциальных энергий и анализируются преимущества их введения при термодинамическом анализе систем

1. Введение.

Определение понятия энергии как наиболее общей функции состояния системы, характеризующей её способность совершать любую работу – упорядоченную и неупорядоченную, внешнюю и внутреннюю, полезную и диссипативную, механическую и немеханическую [1] – позволяет вернуть ему близкий к изначальному смысл всех действий, которые может оказать система на окружающие тела. Оно устраняет неопределенность этого понятия, делавшую закон сохранения энергии лишь «формулой для расчета определенных численных величин» [2]. Для этого оказалось достаточным отказаться от противопоставления теплообмена неупорядоченной работе и обобщить понятие работы как количественной меры процесса, связанного с преодолением каких-либо сил с последующим делением работы на упорядоченную и неупорядоченную.

Эта новая «линия водораздела» воздействий на неоднородную систему ставит по-новому и вопрос о составляющих полной энергии системы. Классическая термодинамика, как известно, рассматривала исключительно однородные (внутренне равновесные) системы и оперировала понятием их внутренней энергии U , не подразделяя ее по формам энергии на составляющие. В частности, для достаточно общего случая открытых термомеханических систем, обменивающихся k -ми веществами с окружающей средой, объединенное уравнение ее 1-го и 2-го начал имеет форму соотношения Гиббса [3]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (1)$$

где T , p , μ_k – абсолютная температура, абсолютное давление и химический потенциал k -го вещества; S , V , N_k – энтропия, объем и числа молей k -х веществ. Члены правой части этого выражения описывают равновесный энергообмен системы с окружающей средой (теплообмен, массообмен, объемную деформацию и диффузию k -х веществ через границы системы).

Приложение этого уравнения к равновесным (бездиссипативным) циклическим процессам в закрытых системах постоянного состава ($dN_k = 0$) приводит к соотношению

$$\oint dU = \oint TdS - \oint pdV = 0, \quad (2)$$

которое отражало сохранение энергии при взаимопревращении тепла $Q = \oint TdS$, полученного тепловой машиной в циклическом процессе, и совершаемой ею работы $W = \oint pdV$, и позволяло установить некоторые закономерности этого процесса, состоящие в необходимости изменения температуры и давления рабочего тела в этом процессе (без чего $Q = \oint TdS = 0$ и $W = \oint pdV = 0$).

Однако соотношение (1) ничего не говорит о неизбежности взаимопревращений энергии в нециклических процессах, поскольку процессы теплообмена и расширения в принципе независимы и вполне могут протекать поочередно, вызывая не сводимые друг к другу изменения состояния системы. В связи с этим остается нерешенной задача выявления и описания процессов взаимопревращения различных форм энергии в более общем случае нециклических процессов. Шагом на этом пути является введение понятия парци-

альной (от лат. *partialis* – частичный) энергии любой из присущих системе степеней ее свободы.

2. Понятие парциальной энергии поливариантных систем. Необходимость введения понятия парциальной энергии обусловлена тем, что одной и той же форме энергии в уравнении (1) могут соответствовать несколько его членов. Например, химической энергии, характеризующейся энергией Гиббса $G = \sum_k \mu_k N_k$, соответствуют $k = 1, 2, \dots, K$ внутренних парциальных энергий компонентов химически реагирующей смеси $\mu_k N_k$. Понятию энергии упругой или пластической деформации соответствуют несколько видов деформации: линейной, сдвиговой, объемной, кручения. Кинетической и магнитной энергии в анизотропных средах соответствуют три независимые декартовы компоненты векторов скорости \mathbf{v} и магнитной индукции \mathbf{B} , и т.д. В результате число степеней свободы системы и соответствующих им парциальных энергий далеко не всегда соответствует числу физических форм движения (взаимодействия). В этих и подобных им случаях введение парциальных энергий, подобно парциальным давлениям в законе Дальтона, облегчает понимание процессов их взаимопревращения.

С этой целью рассмотрим достаточно общий случай открытых многокомпонентных систем, для которых справедливо уравнение (1) и классическое соотношение Гиббса-Дюгема [3]:

$$SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0. \quad (3)$$

Суммируя (1) и (3), находим:

$$dU = d(TS) - d(pV) + \sum_k d(\mu_k N_k). \quad (4)$$

Интегрирование этого выражения от некоторого значения U_0 , соответствующего состоянию с $T, p = 0$, приводит к представлению внутренней энергии в виде суммы парциальных энергий ее составляющих:

$$U = TS + (U_0 - pV) + \sum_k \mu_k N_k. \quad (5)$$

Входящие в это выражение составляющие внутренней энергии и есть те самые парциальные энергии U_i , о которых говорилось выше. Величина TS известна из классической термодинамики как «связанная энергия» Гельмгольца [3]. Принимая во внимание ее связь с теплотой, целесообразно назвать ее более определенно *парциальной тепловой энергией* U_T . Непротиворечивость такого определения показано в [4]. Член $U_0 - pV$ характеризует ту часть внутренней энергии, которая зависит от расстояния между частицами (атомами, молекулами), составляющими систему, т.е. относится к потенциальной энергии их взаимодействия. Вопреки молекулярно-кинетической модели идеального газа, эта энергия отлична от нуля и для тел, находящихся в так называемом «идеально-газовом состоянии» (подчиняющемся уравнению Клапейрона $pV = RT$), что подтверждается фактом протекания в нем химических реакций. Ее целесообразно назвать *парциальной энергией давления* U_p . При этом U_0 имеет смысл внутренней атомной, ядерной и т.п. энергии, которая сохраняется у газа при $p = 0$, когда расстояние между частицами газа таково, что силы притяжения и отталкивания между ними уравниваются. Согласно (6), эта часть энергии также возрастает по мере сжатия системы ($dV < 0$), требующего, как известно, затраты некоторой работы. Тем самым устраняется не имеющее физического смысла отрицательное значение слагаемого $-pV$, принимаемого обычно за внешнюю потенциальную энергию давления. Член $\sum_k \mu_k N_k$ известен как энергия Гиббса, убыль которой определяет работу изобарно-изотермических химических реакций. Поэтому его целесообразно назвать *парциальной химической энергией* и обозначить через U_x . Продвигаясь в этом направлении, можно выделить также атомную и ядерную парциальную энергию. Однако поскольку это выходит за рамки настоящей статьи, ограничимся записью

$$U = U_T + U_p + U_x + \dots = \sum_i U_i. \quad (6)$$

Предложенный здесь подход применим и к слагаемым внешней энергии системы E . Таким путем может быть введена, в частности, парциальная энергия упругой деформации $\mathcal{E}_d = \sigma D$, парциальная гравитационная энергия $\mathcal{E}_g = M\psi_g$, парциальная электростатическая

(электрическая) энергия $\mathcal{E}_e = \varphi\Theta_e$ и парциальная электродинамическая (магнитная) $\mathcal{E}_m = \mu B$. Все названные формы энергии имеют единое математическое выражение $E_i = \psi_i\Theta_i$ как произведение экстенсивных Θ_i и интенсивных ψ_i параметров, таких как напряжение σ и деформация D , масса M и потенциал ψ_g гравитационного поля, заряд Θ_e и электрический потенциал области φ , модули τ и B магнитного момента τ индукции \mathbf{B} . Такую же форму $E_k = P_k w_k$ можно придать и удвоенной кинетической энергии диффузии k -х компонентов системы [5], выразив ее в виде произведения модулей его импульса \mathbf{P}_k и относительной скорости w_k . Непротиворечивость такого (единого с другими формами энергии) представления кинетической энергии будет показана ниже. Таким образом, и в поливариантных системах, совершающих работу за счет убыли не только внутренней U , но и внешней E энергии, их полную энергию $\mathcal{E} = E+U$ можно представить в виде:

$$\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i = \sum_i \psi_i \Theta_i; d\mathcal{E} = \sum_i d\mathcal{E}_i = \sum_i d(\psi_i \Theta_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (7)$$

Согласно (7), энергия поливариантной системы равна сумме парциальных энергий всех ее степеней свободы. Это положение составляет содержание предложенного в этой статье «принципа аддитивности парциальных энергий». Полезность его выявляется при анализе существа сложных физико-химических процессов [4].

В частности, отсюда, следует, что принятая в неравновесной термодинамике [5] форма обобщения уравнения 1-го и 2-го начал классической термодинамики

$$d\mathcal{E} = \sum_i \psi_i d\Theta_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

является неполной, поскольку в соответствии с (7)

$$d\mathcal{E} = \sum_i \psi_i d\Theta_i + \sum_i \Theta_i d\psi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (9)$$

Это уравнение переходит в (8) лишь при условии $\psi_i = \psi_i(t)$, когда соотношение Гиббса-Дюгема сохраняет силу и при его обобщении на поливариантные системы:

$$\sum_i \Theta_i d\psi_i(t) = 0. \quad (10)$$

Однако в неоднородных системах, когда потенциалы ψ_i становятся функцией не только времени, но и пространственных координат \mathbf{r} , это соотношение явным образом нарушается. Это становится особенно очевидным, когда рассматриваются системы, находящиеся во внешних силовых полях. Такие системы неравновесны, в чем несложно убедиться, наблюдая векторные процессы поляризации или намагничивания при введении их в электрическое или магнитное поле, или же процессы релаксации при удалении их из этих полей (изоляции системы). При этом даже в квазистатических (бесконечно медленных) процессах потенциалы остаются функциями пространственных координат $\psi_i = \psi_i(\mathbf{r})$, так что их дифференциал принимает вид:

$$d\psi_i(\mathbf{r}) = (d\mathbf{r}, \nabla)\psi_i = -\Theta_i^{-1} \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}, \quad (11)$$

где $\Theta_i^{-1} \mathbf{F}_i = -\nabla\psi_i$ – удельные (отнесенные к Θ_i) значения сил \mathbf{F}_i в их обычном (ньютоновском) понимании. В теории необратимых процессов [5] они называются («термодинамическими силами в энергетическом представлении» и выражаются отрицательными градиентами обобщенных потенциалов ψ_i . В таком случае вместо (10) имеем:

$$-\sum_i \Theta_i d\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (12)$$

Отсюда следует, что объединенное уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики для неоднородных систем должно быть дополнено слагаемыми правой части (12), ответственными за так называемую «техническую» (упорядоченную) работу $dW_i^T = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}$:

$$d\mathcal{E} = \sum_i \psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (13)$$

Тем самым подтверждается данный ранее вывод основного уравнения энергодинамики неоднородных сред, основанный на доказательстве наличия у них дополнительных степеней свободы [4].

3. Обсуждение результатов. Введение понятия парциальной энергии полезно во многих отношениях. Прежде всего, обнаруживается наличие у каждого вида энергии интенсивных ψ_i и экстенсивных Θ_i свойств, что позволяет охарактеризовать его как с количественной, так и качественной стороны. Это обстоятельство вскрывает, например, не-

полноту описания лучистой энергии в квантовой механике, где энергия фотона определяется произведением постоянной Планка h на его частоту ν , т.е. характеризуется только одной переменной. Это противоречит классической волновой теории, где доказывается, что плотность энергии волны $\rho_v = \rho A^2 \nu^2 / 2$, т.е. определяется как ее амплитудой A , так и частотой ν [7].

Далее, становится ясно, что изменение $d\mathcal{E}_i$ любой парциальной энергии может осуществляться двояким образом:

$$d\mathcal{E}_i = \psi_i d\Theta_i + \Theta_i d\psi_i = \text{const.} \quad (14)$$

Как известно, изменение любого параметра состояния, в том числе \mathcal{E}_i , не зависит от того, каким путем пришла система в это состояние. Это означает, что величину \mathcal{E}_i можно найти, интегрируя выражение (14) от некоторого состояния $\mathcal{E}_{i0} = 0$ сначала по Θ_i при $\psi_i = \text{const}$, а затем по ψ_i при $\Theta_i = \text{const}$. Первый путь, при котором пополнение парциальной энергии осуществляется лишь за счет увеличения количества материального носителя Θ_i данной формы движения (для краткости – энергоносителя), является *экстенсивным*. Другой путь, напротив, *интенсивный*, затрагивающий только уровень ψ_i энергии данной формы. Эти два пути, как показано в [4], отнюдь не равноценны: первый характеризует перенос энергии без изменения ее формы, второй – превращение энергии из одной формы в другую.

В-третьих, выясняется, что не только энергия \mathcal{E} в целом, но и каждая его составляющая $d\mathcal{E}_i = \psi_i \Theta_i$ является сугубо положительной величиной. Это обстоятельство вынуждает критически отнестись к введению в естествознание лишнего физического смысла понятия отрицательной энергии [1].

В-четвертых, положительная определенность парциальной энергии исключает возможность квантования уровней энергии на основе уравнения Шрёдингера, поскольку дискретные решения этого уравнения возможны только при отрицательных собственных значениях энергии объекта [8].

В-пятых, понятие парциальной энергии позволяет вскрыть физический смысл соотношения Гиббса-Дюгема (3) и (10), которое отражает закон сохранения энергии при ее внутренних превращениях из одной формы в другую.

Наконец, различие упорядоченных и неупорядоченных форм парциальной энергии позволяет обнаружить возможность «стимулированного» внешней работой преобразования неупорядоченных форм энергии в упорядоченные, что выходит за рамки 2-го начала термодинамики. Действительно, поскольку работа dW_w ускорения многокомпонентной системы определяется выражением

$$dW_w = \sum_k \mathbf{w}_k \cdot d\mathbf{P}_k = \sum_k d(\mathbf{w}_k \cdot \mathbf{P}_k) - \sum_k \mathbf{P}_k \cdot d\mathbf{w}_k, \quad (15)$$

то в соответствии с (7) парциальная кинетическая энергия k -го компонента $E_k = \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{P}_k$, так что в соотношение Гиббса-Дюгема (10) наряду с другими членами $\Theta_i d\psi_i$ войдет слагаемое $\sum_k \mathbf{P}_k \cdot d\mathbf{w}_k$:

$$\sum_i \Theta_i d\psi_i + \sum_k \mathbf{P}_k \cdot d\mathbf{w}_k = 0. \quad (16)$$

Согласно этому выражению, при совершении над системой работы ускорения макроскопических частей системы ($d\mathbf{w}_k > 0$) все другие формы энергии системы вырождаются ($d\psi_i < 0$) и при достижении предельной скорости $w_k = c$ исчезают полностью. Для СТО это означает неизбежность вырождения всех форм внутренней энергии тела по мере его ускорения до скорости света, т.е. превращение вещества в эфир [9].

Литература

1. Эткин В.А. Устранение неопределенности понятия энергии.
<http://new-idea.kulichki.net/> 24.07.2014.

2. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т.5., М.: Наука, 1977.
3. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М., «Высшая школа», 1991.
4. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии).- СПб, «Наука», 2008.- 409 с.
5. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. - М., «Мир», 1974
6. Эткин В.А. Энергия упорядоченная и неупорядоченная.
<http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/10904.html>. 24.02.2011
7. Эткин В.А. О потенциале и движущей силе лучистого теплообмена. //Вестник Дома ученых Хайфы, 2010.–Т.20. – С.2-6.
8. Эткин В.А. Термодинамический вывод уравнения Шрёдингера.
http://samlib.ru/editors/e/etkin_w_a/shtml.08.12.2004.
9. Эткин В.А. О единой природе всех взаимодействий.
<http://www.sciteclibrary.ru/catalog/pages/13945.html>. 17.07.2014.

Аннотация

Определение энергии как наиболее общей функции состояния системы, характеризующей её способность совершать упорядоченную и неупорядоченную работу позволяет вернуть ей близкий к изначальному смысл и устранить существующую неопределенность этого понятия. Показано, что полная энергия любой системы равна сумме парциальных энергий всех ее степеней свободы, каждая из которых выражается произведением интенсивного и экстенсивного параметра состояния и является сугубо положительной величиной. Введение этого понятия углубляет понимание закона сохранения энергии в процессах ее переноса и преобразования.

Annotation

Determination of energy as the most common functions of the system status, which characterizes its method-of disordered and ordered to perform work can be returned if it closer to the original meaning and eliminate the current uncertainty of the concept. It is shown that the total energy of any system is equal to the sum of the partial energies of all its degrees of freedom, each of which expresses a pro-product of intensive and extensive state variable is strictly positive. The introduction of this concept deepens the understanding of the law of conservation of energy in the process of transfer and conversion.