

Лекция 2.

Эмпирическая формулировка Первого закона термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия.

Э. стр. 67- 88, Е. стр. 28-42

Первый закон - это закон сохранения энергии, закон эквивалентности теплоты и работы.

Работа (W - work)

Дифференциальное выражение для механической работы:

$$\delta W = F dx \quad (1)$$

$$\delta W = F dx = \frac{F}{S} \times S dx = -p_{\text{внеш}} dV \quad (2)$$

$F$  – сила,  $S$  – площадь поверхности,  $x$  – координата,  $V$  – объем. (См. рис.1)

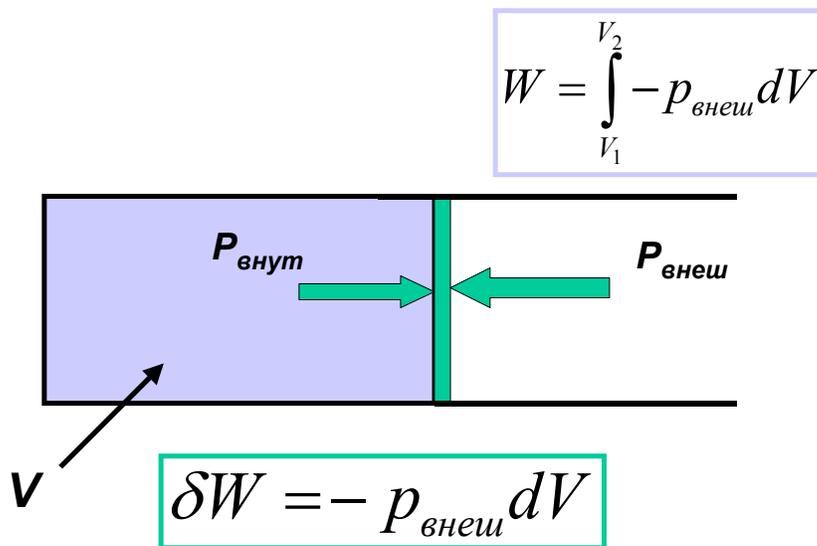


Рис.1. Определение понятия «работа».

Потерянная работа:

$$\delta W = -(p_{\text{внеш}} - p_{\text{внут}}) dV \quad (3)$$

Интегральное выражение для работы:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{внеш}} dV \quad (4)$$

Электрическая, магнитная работы, работа по увеличению поверхности и т.д.

$$\delta W = EdP, HdM, \sigma dS \text{ и т.п.}$$

В выражении для элементарной работы всегда видим внешнюю силу, интенсивную величину (напряженность электрического поля  $E$ , напряженность магнитного поля  $H$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ ) и изменение экстенсивной величины, относящейся к системе (поляризация  $P$ , намагничивание  $M$ , площадь поверхности  $S$ ).

#### Теплота.

Это нечто, перетекающее от тела «горячего» к телу «холодному». Теплоту можно измерить.

1 кал - это тепло, необходимое для нагрева 1 г воды на один градус от 14.5 до 15.5С.

$$\delta Q = c dT \quad (5)$$

$c$  - теплоемкость.

#### Внутренняя энергия.

Это полная энергия системы. В нее входят кинетическая, колебательная, вращательная, электронная энергия частиц, входящих в систему компонентов, энергия взаимодействия частиц.

Во внутреннюю энергию не входит кинетическая энергия движения системы как целого.

#### Первый закон в дифференциальной форме.

Для закрытой системы:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (6)$$

Для открытой системы:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z \quad (7)$$

Для закрытой системы, в том случае, когда совершается только механическая работа:

$$dU = \delta Q - p_{\text{внеш}} \cdot dV \quad (8)$$

Для открытой системы (уравнение (7)) в правую часть добавлено слагаемое  $\delta Z$ . Это изменение внутренней энергии за счет добавки или удаления компонентов (т.е. изменения массы системы).

Переход к интегральной форме.

Пусть закрытая система за счет произведенной работы и поданного (отданного) тепла изменила свою энергию и перешла из состояния 1 в состояние 2, тогда

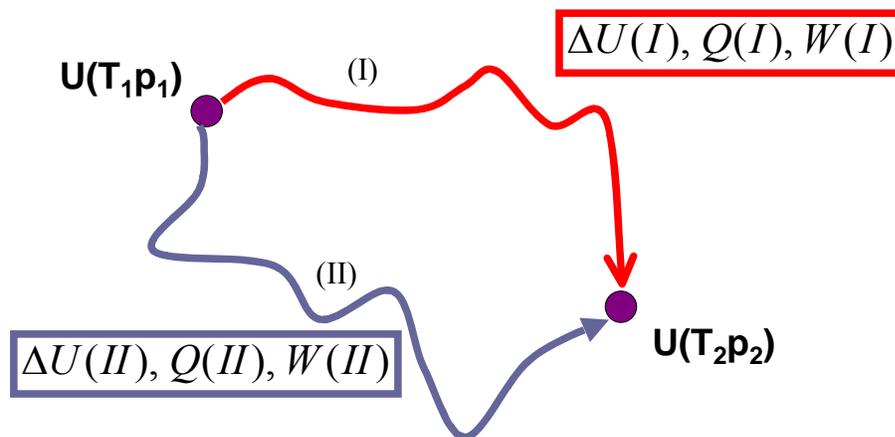
$$\Delta U(1 \rightarrow 2) = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W = Q + W \quad (9)$$

Изменение внутренней энергии определяется только начальным и конечным состоянием системы, не зависит от пути процесса:

$$\Delta U(1 \rightarrow 2) = U(2) - U(1) = U(T_2; p_2) - U(T_1; p_1) \quad (10)$$

Внутренняя энергия является *функцией состояния*.

Теплота и работа являются *функциями пути*. Если система переходит из состояния 1 в состояние 2, то изменение внутренней энергии определено начальным и конечным состояниями, а работа и теплота могут быть любыми, в зависимости от того, по какому пути в пространстве состояний идет процесс.



$$U(T_2 p_2) - U(T_1, p_1) = \Delta U(I) = \Delta U(II)$$

$$Q(I) \neq Q(II), W(I) \neq W(II)$$

Рис. 2. Переход из состояния 1 в состояние 2 по двум путям, (I) и (II).

Из уравнения (10) следует, что

$$\Delta U(1 \rightarrow 1) = \oint dU = 0 \text{ и } \Delta U(1 \rightarrow 2) = -\Delta U(2 \rightarrow 1).$$

Первый закон термодинамики для закрытых систем. (формулировка)

Существует функция состояния системы  $U$ , называемая *внутренней энергией*. Изменение  $U$  при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется уравнением (9).

Первый закон не дает способа расчета абсолютного значения энергии!

Для изолированных систем

$$\Delta U = 0, \text{ т.к. } Q, Z, W = 0 \quad (11)$$

Системой такого типа является наша Вселенная.

Первый закон – это закон эквивалентности теплоты и работы.

Джоуль (Joule) показал, что работа и теплота эквивалентны, т.е. их можно измерять в одних и тех же единицах. Он доказал, что для нагревания 1 Г воды на 1 градус необходимо либо подать 1 кал тепла, либо совершить работу 427 Г\*М. Отсюда появляется связь между единицами работы и тепловыми единицами. В уравнении (9) оба слагаемых в правой части можно выразить в одних единицах.

Формулировка первого закона в аксиоматике Каратеодори.

В аксиоматике Каратеодори используется только одно первичное понятие – работа.

Изменение внутренней энергии при переходе из состояния (1) в состояние (2) – это работа при адиабатическом переходе из (1) в (2)

$$U(2) - U(1) = W_{\text{ад}}(1 \rightarrow 2), \quad (12)$$

Теплота произвольного перехода – эта разность между изменением энергии и работой, поэтому

$$Q(1 \rightarrow 2) = \{U(2) - U(1)\} - W(1 \rightarrow 2) = W_{\text{ад}}(1 \rightarrow 2) - W(1 \rightarrow 2) \quad (13)$$

где  $W(1 \rightarrow 2)$  – работа произвольного перехода.

Уточнение понятия теплоемкости.

Теплота процесса зависит от способа его проведения (пути), поэтому в уравнении (5) теплоемкость  $C$  - неопределенная величина. Необходимо охарактеризовать путь процесса, при котором тепло подается в систему. Появляются различные теплоемкости, соответствующие разным путям подачи тепла.

$$c_X = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_X \quad (14)$$

X – условие постоянства параметра, характеризующее путь, X = p, V, PV и т.п.  
Для равновесного процесса

$$\delta Q = dU + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV \quad (15)$$

и

$$c_X = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_X = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_X \quad (16)$$

Из (16) следует, что теплоемкость при постоянном объеме,  $c_V$ , равна

$$c_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (17)$$

Теплоемкость при постоянном давлении,  $c_p$ , это

$$c_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

Для идеального газа

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_V + p \frac{R}{p} = c_V + R \quad (19)$$

(Для идеального газа  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ ).

Работа, теплота, изменение внутренней энергии для различных процессов в идеальном газе.

Процесс	W	Q	$\Delta U$
$T_1 = T_2 = T = const$	$-RT \ln (V_2/V_1)$	$RT \ln (V_2/V_1)$	0
$p_1 = p_3 = p = const$	$-p (V_3 - V_1)$	$c_p(T_3 - T_1)$	W+Q
$V_3 = V_2 = V = const$	0	$c_V(T_2 - T_3)$	$c_V(T_2 - T_3)$
$T_1 = T_2 = T = const,$ <i>неравн.</i>	$-p_{внеш} (V_2 - V_1)$	$p_{внеш} (V_2 - V_1)$	0

(Уравнение адиабаты идеального газа:  $pV^t = const, t = c_p/c_V$ )

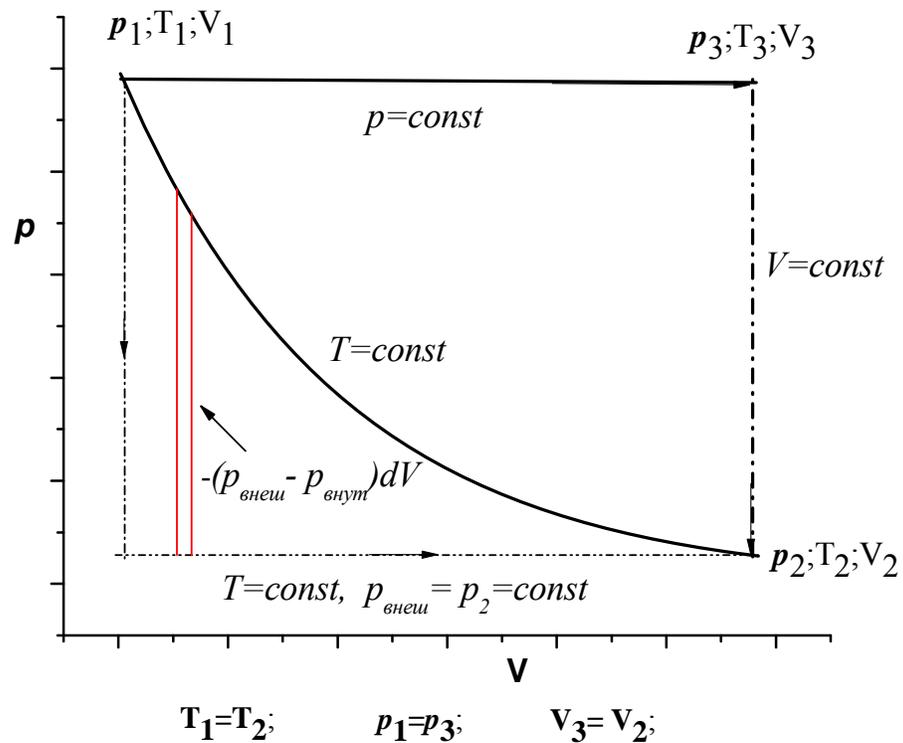


Рис.3. Изотерма равновесная и неравновесная (пунктирная линия), изобара, изохора для идеального газа. Красными линиями показана элементарная потерянная работа при неравновесном изотермическом расширении.

Теплота процесса при постоянном объеме и постоянном давлении.

При постоянном объеме системы из уравнений (8) и (9) получаем:

$$dU = \delta Q_V, V = \text{const}, \Delta U = Q_V \quad (20)$$

При постоянном давлении на систему получаем

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= dU(1 \rightarrow 2) + p_{\text{внеш}} dV, \\ Q_p &= \Delta U(1 \rightarrow 2) + p_{\text{внеш}}(V_2 - V_1) = \Delta U(1 \rightarrow 2) + p(V_2 - V_1) \quad (21) \\ p_{\text{внеш}} &= p_1 = p_2 = p = \text{const} \end{aligned}$$

Тепловые эффекты  $Q_V; Q_p$  не зависят от пути процесса.

Функция состояния системы энтальпия (H).

$$H = U + pV \quad (22)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (23)$$

При постоянном давлении получаем из (23) и (8):

$$dH = dU + pdV; \Delta H(1 \rightarrow 2) = \Delta U(1 \rightarrow 2) + p(V_2 - V_1) \quad (24)$$

Для процесса при постоянном внешнем давлении между состояниями (1) и (2), если выполняется условие  $p_{\text{внеш}} = p_1 = p_2 = p = \text{const}$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + p(V_2 - V_1) = Q_p \quad (25)$$

Внутренняя энергия и энтальпия, как функции объема и температуры и давления и температуры.

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = c_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (26)$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = c_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (27)$$

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры!

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0. \text{ (Доказательство – в следующих лекциях).}$$