

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)

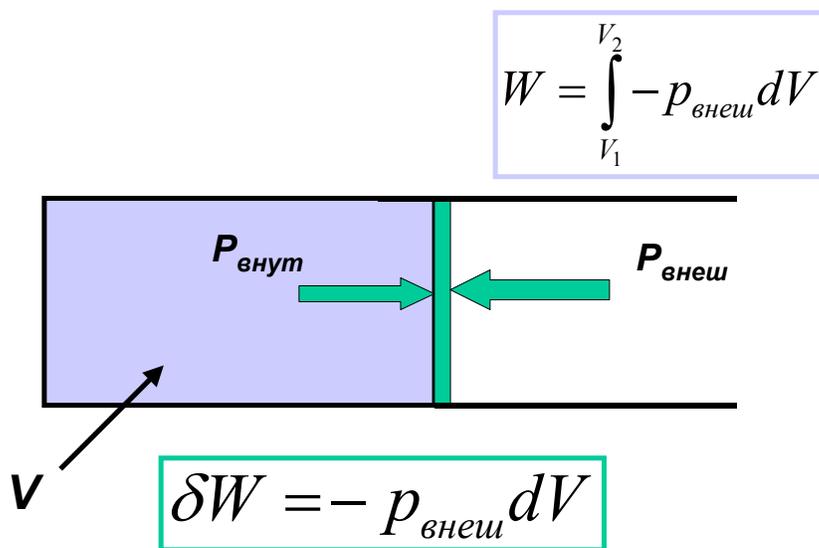


Рис.1. Определение понятия «механическая работа».

*Квазистатическая работа (или работа равновесного процесса)*

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

*Потерянная работа:*

$$\delta W = -(p_{\text{внеш}} - p_{\text{внут}})dV \quad (4)$$

Интегральное выражение для работы:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{внеш}} dV \quad (5)$$

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,  $Q$ .

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.

$$\delta Q = c dT \quad (6)$$

$c$  - некоторая теплоемкость системы.

Внутренняя энергия,  $U$ . (Предварительное определение!)

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:

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

Для открытой системы:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z \quad (8)$$

В этом случае в правую часть добавлено слагаемое  $\delta Z$ . Это изменение внутренней энергии за счет добавки или удаления компонентов (т.е. изменения массы системы). Величину  $\delta Z$  можно связать с массами (числами молей) компонентов,  $n_i$

$$dZ = \sum \mu_i \delta n_i \quad (8a)$$

Величины  $\mu_i$  - называются химическими потенциалами компонентов. Если компоненты системы – заряженные частицы, можно разбить химический потенциал на две части

$$dZ = \sum_i \mu_{i,хим} \delta n_i + \sum_i Z_i F \varphi \delta n_i = \sum_i (\mu_{i,хим} + Z_i F \varphi) \delta n_i \quad (8б)$$

Первое слагаемое в правой части – это увеличение внутренней энергии при добавлении веществ  $i$ , второе – увеличение за счет добавки соответствующих зарядов. Здесь  $Z$  – зарядовые числа наших компонентов,  $F$  – число Фарадея. В выражении (8б) химический потенциал разбит на чисто химическую и «зарядовую часть». Выражения (8a) и (8б) мы подробно обсудим в следующих лекциях.

Теперь возвращаемся к закрытым системам, т.е. к уравнению (7). Для закрытой системы, в том случае, когда совершается только механическая работа (работа расширения/сжатия), см. формулу (2), получаем. :

$$dU = \delta Q - p_{внеш} dV \quad (9)$$

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

$$dU = \delta Q - p dV \quad (10)$$

Переход к интегральной форме.

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

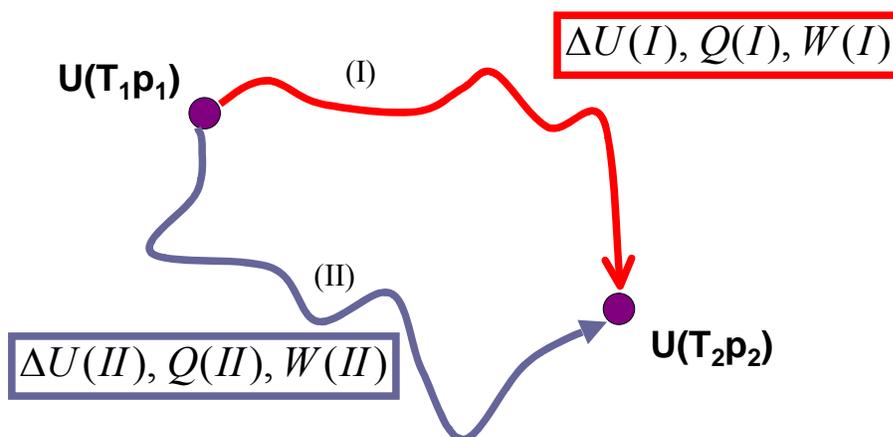
$$\Delta U(1 \rightarrow 2) = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W = Q + W \quad (11)$$

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

$$\Delta U(1 \rightarrow 2) = U(2) - U(1) = U(T_2; p_2) - U(T_1; p_1) \quad (12)$$

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 произвольным путям, (I) и (II).

Из уравнения (12) 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 (11).

Таким образом, Первый закон *определяет понятие энергии*. Первый закон не дает способа расчета абсолютного значения энергии, рассчитывается только разность энергий между двумя состояниями !

Для изолированных систем

$$\Delta U = 0, \text{ т.к. } Q, Z, W = 0 \tag{13}$$

Если правая часть уравнения (11) или (7) равна нулю, энергия системы не может измениться!

В этом смысле Первый закон можно рассматривать, как закон сохранения энергии.

Внутренняя энергия изолированной системы постоянна. 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 уравнениях (11) или (7) оба слагаемых в правой части можно выразить в одних единицах.

### Формулировка первого закона в аксиоматике Каратеодори.

В аксиоматике Каратеодори (это более последовательная и строгая аксиоматика) при формулировке Первого закона используется только одно первичное понятие – работа. Пусть переход из состояния 1 в состояние 2 происходит двумя путями (см. рис. 3)

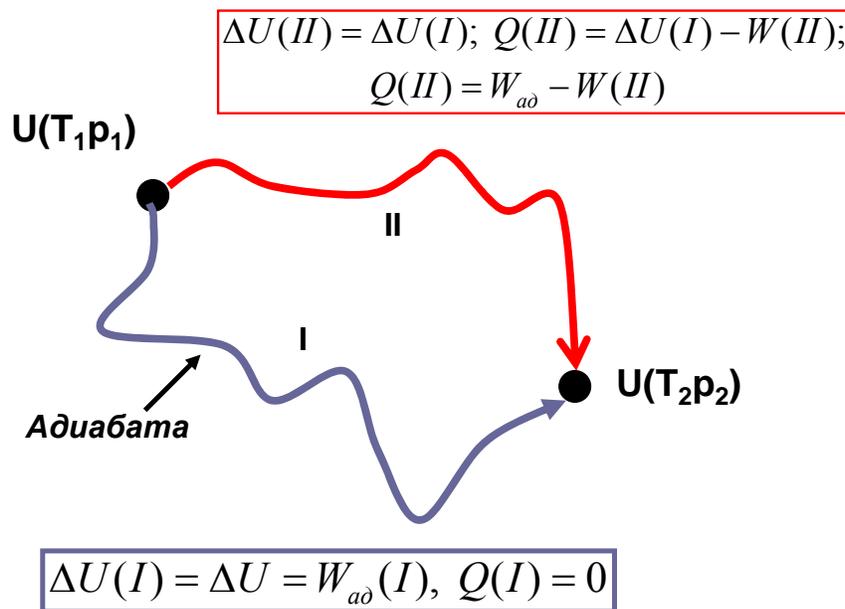


Рис. 3. Формулировка Первого закона в аксиоматике Каратеодори.

Путь I – адиабатический, путь II – произвольный. Измеримой величиной является только работа.

Согласно уравнению (11), в этом случае изменение внутренней энергии при переходе из состояния 1 в состояние 2 по любому пути можно приравнять работе при адиабатическом переходе из 1 в 2 (путь I):

$$\Delta U(I) = W_{ad}(I) = \Delta U(II) \quad (14)$$

Теплота произвольного перехода, например, по пути II на рисунке, – это разность между изменением энергии и работой на этом пути, поэтому

$$Q(II) = \Delta U(II) - W(II) = W_{ad}(I) - W(II) \quad (15)$$

Выражения (14-15) справедливы для любого перехода из 1 в 2.

**Первый закон справедлив для любых состояний системы, находящихся или не находящихся на поверхности равновесия.**

Расчет объемной работы квазистатического процесса.

Согласно уравнению (3) элементарная объемная работа подсчитывается по формуле  $\delta W = -pdV$ , а расчет работы, произведенной при переходе из состояния 1 в состояние 2, осуществляется с помощью соотношения

$$W = \int_1^2 -pdV \quad (16)$$

Интеграл в правой части зависит от пути процесса, поэтому при практическом подсчете работы нужно знать, по какому пути система переходила из состояния 1 в состояние 2.

Уточнение понятия теплоемкости.

Теплота процесса зависит от способа его проведения (пути), поэтому в уравнении (6) теплоемкость  $C$  - неопределенная величина. Необходимо охарактеризовать путь процесса, при котором тепло подается в систему. Появляются различные теплоемкости, соответствующие разным путям подачи тепла.

$$c_x = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x \quad (17)$$

$x$  – условие постоянства параметра, характеризующее путь,  $x = p, V, PV$  и т.п.

Теплоту процесса можно рассчитать по формуле

$$Q_X = \int_1^2 c_X dT \quad (18)$$

Нижний индекс X указывает на то, что переход системы из состояния 1 в состояние 2 происходил при постоянном значении параметра X. Теперь путь процесса определен, поэтому можно говорить о теплоте процесса, соответствующей этому пути.

Для равновесного (квазистатического) процесса

$$\delta Q = dU + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV \quad (19)$$

и

$$c_X = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_X = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_X \quad (20)$$

Из (20) следует, что теплоемкость при постоянном объеме,  $c_V$ , равна

$$c_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (21)$$

$$\text{т.к.} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_V = 0.$$

Теплоемкость при постоянном давлении,  $c_p$ , это

$$c_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (22)$$

Для идеального газа

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_V + p \frac{R}{p} = c_V + R \quad (23)$$

(Для идеального газа  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , доказательство см. в Лекции 5).

Работа, теплота, изменение внутренней энергии для различных процессов в одноатомном идеальном газе. (см. рис. 4)

При расчете величин в таблице использовались уравнения (11), (16) и (18).  
Сделаны следующие допущения:

а) Система представляет собой 1 моль идеального газа. Уравнение состояния имеет вид  $pV = RT$ ;

б) Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не меняется при изменении объема и давления, если температура постоянна,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ ,

(доказательство см. в лекции 5);

в) Теплоемкости одноатомного, идеального газа  $C_V$  и  $C_p$  - постоянные величины, они не зависят от температуры, объема и давления в системе.  $C_V$  и  $C_p$  связаны соотношением (23).

Процесс	W	Q	$\Delta U$
$T_1 = T_2 = T = const$ Изотерма	$-RT \ln(V_2/V_1)$	$RT \ln(V_2/V_1)$	0
$p_1 = p_3 = p = const$ Изобара	$-p(V_3 - V_1)$	$c_p(T_3 - T_1)$	W+Q
$V_3 = V_2 = V = const$ Изохора	0	$c_V(T_2 - T_3)$	$c_V(T_2 - T_3)$
Q=0 Адиабата	$c_V(T_4 - T_1)$	0	$c_V(T_4 - T_1)$
$T_1 = T_2 = T = const$ Неравн. изотерма	$-p_{внеш}(V_2 - V_1)$ $p_{внеш} = p_2$	$p_{внеш}(V_2 - V_1)$ $p_{внеш} = p_2$	0

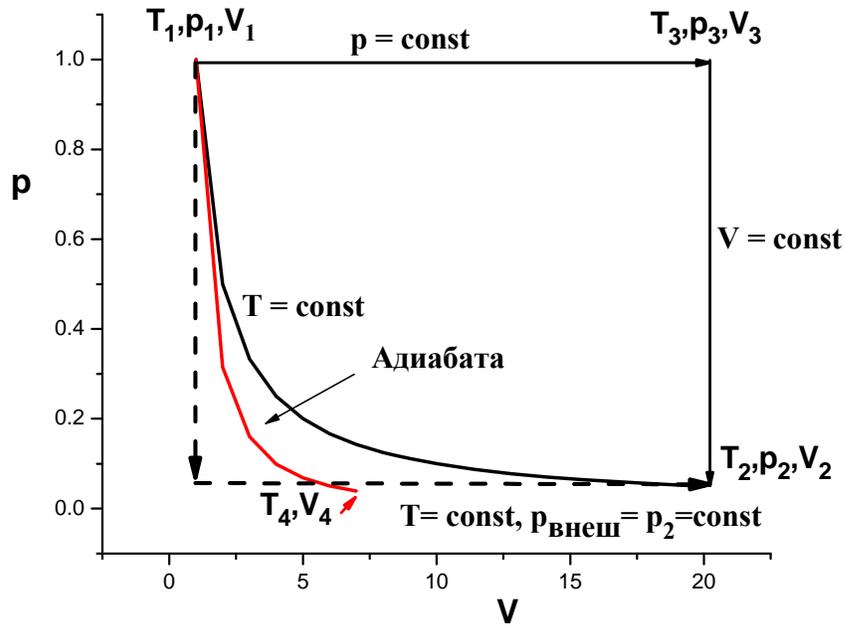


Рис.4. Изотерма равновесная и неравновесная (пунктирная линия), изобара, изохора и адиабата (красная линия).

Теплота процесса при постоянном объеме и постоянном давлении.

При постоянном объеме системы из уравнений (9) и (10) получаем:

$$dU = \delta Q_V, V = \text{const}, \Delta U = Q_V \quad (22)$$

При постоянном давлении на систему получаем

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= dU(1 \rightarrow 2) + p_{\text{внеш}} dV, \\ Q_p &= \Delta U(1 \rightarrow 2) + p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1) = \Delta U(1 \rightarrow 2) + p(V_2 - V_1) \quad (23) \\ p_{\text{внеш}} &= p_1 = p_2 = p = \text{const} \end{aligned}$$

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

Функция состояния системы энтальпия (H).

$$H = U + pV \quad (24)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (25)$$

При постоянном давлении получаем из (25):

$$dH = dU + pdV; \quad \Delta H(1 \rightarrow 2) = \Delta U(1 \rightarrow 2) + p(V_2 - V_1) \quad (26)$$

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

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + p(V_2 - V_1) = Q_p \quad (27)$$

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

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = c_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (28)$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = c_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (29)$$

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры!

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0. \text{ (Доказательство – в лекции 5).}$$