

## Лекція 2.

### Емпірична формулювання Першого закону термодинаміки. Тепло, робота, внутрішня енергія.

Перший закон - це закон збереження енергії, закон еквівалентності теплоти і роботи. Робота ( $W$  - work). Диференціальний вираз для механічної роботи:

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

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

$F$  - сила,  $S$  - площа поверхні,  $x$  - координата,  $V$  - обсяг. (Див. Рис.1)

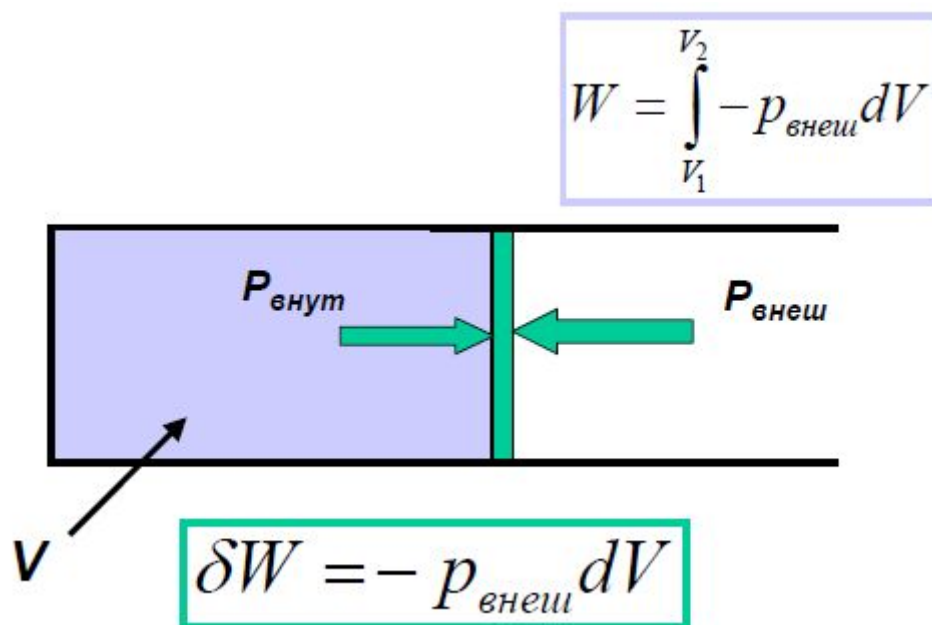


Рис.1. Визначення поняття «робота».

Квазістатична робота (або робота рівноважного процесу)

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

Втрачена робота:

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

Інтегральне вираз для роботи:

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

Електрична, магнітна роботи, робота по збільшенню поверхні і т.д.

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

У вираженні для елементарної роботи завжди бачимо зовнішню силу, інтенсивну величину (Напруженість електричного поля  $E$ , напруженість магнітного поля  $H$ , поверхневий натяг) і зміна екстенсивної величини, що відноситься до системи (Поляризація  $P$ , намагнічення  $M$ , площа поверхні  $S$ ).

Теплота,  $Q$ .

Це щось, що перетікає від тіла «гарячого» до тіла «холодного». Теплоту можна виміряти.

1 кал - це тепло, необхідне для нагрівання 1 г води на один градус від 14.5 до 15.5С.

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

$c$  - деяка теплоємність системи.

Внутрішня енергія,  $U$ . (Попереднє визначення!)

Це повна енергія системи. У неї входять кінетична, коливальна, обертальна, електронна енергія частинок, що входять в систему компонентів, енергія взаємодії частинок.

У внутрішню енергію не входить кінетична енергія руху системи як цілого.

Перший закон в диференціальній формі.

Для закритої системи:

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

Для відкритої системи:

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

В цьому випадку в праву частину додано доданок  $\delta Z$ . Ця зміна внутрішньої енергії за рахунок добавки або видалення компонентів (тобто зміни маси системи).

Для закритої системи, в тому випадку, коли відбувається тільки механічна робота (робота розширення), см. Формулу (2). :

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

Для закритої системи, в тому випадку, коли відбувається тільки квазістатична робота розширення:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (10)$$

Перехід до інтегральної формі.

Нехай замкнута система за рахунок виробленої роботи і подведеного (відданого) тепла змінила свою енергію і перейшла зі стану 1 в стан 2 (див. Рис.2), тоді

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

Зміна внутрішньої енергії визначається тільки початковим і кінцевим станом системи і не залежить від шляху процесу:

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

Внутрішня енергія є функцією стану. Теплота і робота є функціями шляху. Якщо система переходить зі стану 1 в стан 2, то зміна внутрішньої енергії визначено початковим і кінцевим станами, а робота і теплота можуть бути будь-якими, в залежності від того, яким шляхом в просторі станів йде процес.

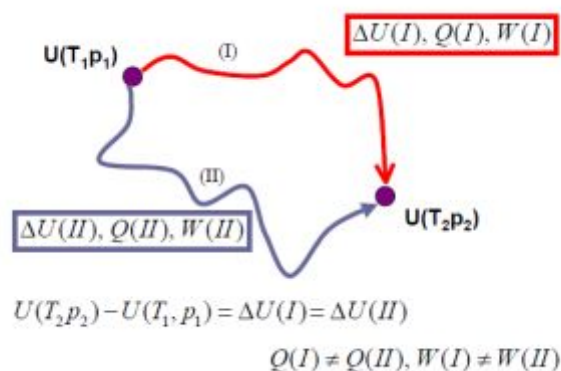


Рис. 2. Перехід зі стану 1 в стан 2 по двох довільних шляхах, (I) і (II).

З рівняння (12) випливає, що

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

Перший закон термодинаміки для закритих систем, (Формулювання)

Існує функція стану системи  $U$ , яка зветься внутрішньою енергією. Зміна  $U$  при переході зі стану 1 в стан 2 визначається рівнянням (11). Таким чином, Перший закон визначає поняття енергії. Перший закон не дає способу розрахунку абсолютного значення енергії, розраховується тільки різниця енергій між двома станами!

Для ізольованих систем

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

Якщо права частина рівняння (11) або (7) дорівнює нулю, енергія системи не може змінитися!

У цьому сенсі Перший закон можна розглядати, як закон збереження енергії. Внутрішня енергія ізольованої системи постійна. Системою такого типу є наш Всесвіт.

Перший закон - це закон еквівалентності теплоти і роботи.

Джоуль (Joule) показав, що робота і теплота еквівалентні, тобто їх можна вимірювати в одних і тих же одиницях. Він довів, що для нагрівання 1 г води на 1 градус необхідно або подати 1 кал тепла, або здійснити роботу  $427 \text{ г} \cdot \text{м}$ . Звідси з'являється зв'язок між одиницями роботи і тепловими одиницями. У рівняннях (11) або (7) обидва доданків у правій частині можна виразити в одних одиницях.

### **Формулювання першого закону в аксіоматиці Каратеодорі.**

У аксіоматиці Каратеодорі (це більш послідовна і сувора аксіоматика) при формулюванні Першого закону використовується тільки одне первинне поняття - робота. Нехай перехід зі стану 1 в стан 2 відбувається двома шляхами (див. рис. 3)

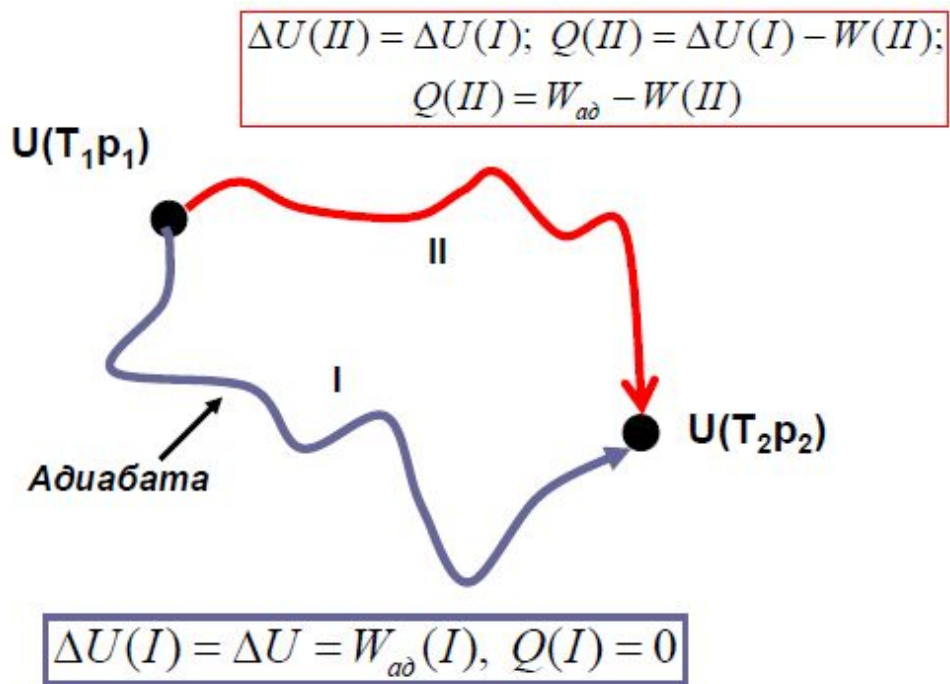


Рис. 3. Формулювання Першого закону в аксіоматиці Каратеодорі.

Шлях I - адиабатичний, шлях II - довільний. Вимірною величиною є тільки робота. Відповідно до рівняння (11), в цьому випадку зміну внутрішньої енергії при переході зі стану 1 в стан 2 по будь-якому шляху можна прирівняти роботі при адиабатичному переході з 1 в 2 (шлях I):

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

Теплота довільного переходу, наприклад, шляхом II на рисунку, - це різниця між зміною енергії та роботою на цьому шляху, тому

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

Вирази (14-15) справедливі для будь-якого переходу з 1 в 2. Перший закон справедливий для будь-яких станів системи, які перебувають або які не перебувають на поверхні рівноваги.

### Розрахунок об'ємної роботи квазістатичного процесу.

Відповідно до рівняння (3) елементарна об'ємна робота підраховується за формулою  $W = pdV$ , а розрахунок роботи, виробленої при переході зі стану 1 в стан 2, здійснюється за допомогою співвідношення

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

Інтеграл у правій частині залежить від шляху процесу, тому при практичному підрахунку роботи потрібно знати, яким шляхом система переходила зі стану 1 в стан 2.

*Уточнення поняття теплоємності.*

Теплота процесу залежить від способу його проведення (шляху), тому в рівнянні (6) теплоємність  $c$  - невизначена величина. Необхідно охарактеризувати шлях процесу, при якому тепло подається в систему. З'являються різні теплоємності, що відповідають різним шляхам подачі тепла.

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

$x$  - умова сталості параметра, що характеризує шлях,  $x = p, V, PV$  і т.і. Теплоту процесу можна розрахувати за формулою

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

Нижній індекс  $X$  вказує на те, що перехід системи зі стану 1 в стан 2 відбувався при постійному значенні параметра  $X$ . Тепер шлях процесу визначено, тому можна говорити про теплоту процесу, відповідної цим шляхом.

Для рівноважного (квазістатичного) процесу

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

и

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

З (20) випливає, що теплоємність при постійному обсязі,  $c_V$ , дорівнює

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

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

Теплоємність при постійному тиску,  $c_p$ , це

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

Для ідеального газу

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

Робота, теплота, зміна внутрішньої енергії для різних процесів в одноатомній ідеальному газі. (Див. Рис. 4)

При розрахунку величин в таблиці використовувалися рівняння (11), (16) і (18).

Зроблені наступні допущення:

а) Система являє собою 1 моль ідеального газу. Рівняння стану має вигляд

$$pV = RT;$$

б) Внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури і не змінюється при зміні обсягу і тиску, якщо температура постійна

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0,$$

в) Теплоємності одноатомного, ідеального газу  $C_V$  і  $c_p$  - постійні величини, вони не залежать від температури, обсягу і тиску в системі.  $C_V$  і  $c_p$  пов'язані співвідношенням (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	$c_v(T_4 - T_1)$
$T_1 = T_2 = T = const$ Нерavn. изотерма	$-p_{внеш} (V_2 - V_1)$ $p_{внеш} = p_2$	$p_{внеш}(V_2 - V_1)$ $p_{внеш} = p_2$	0

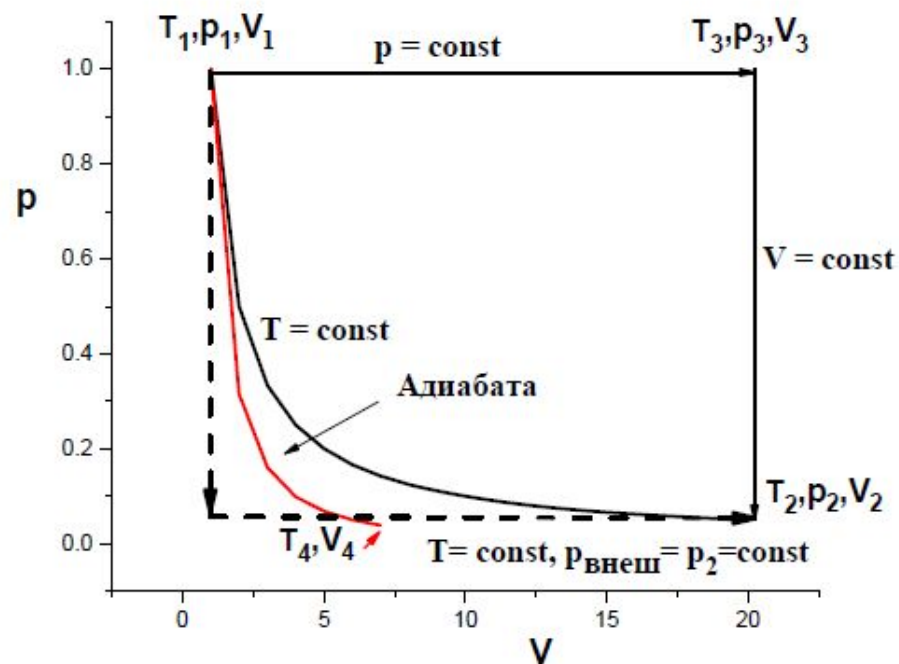


Рис.4. Изотерма рівноважна і нерівноважна (пунктирна лінія), ізобара, ізохора і адібата (червона лінія).

Теплота процесу при постійному обсязі і постійному тиску.  
При постійному обсязі системи з рівнянь (9) і (10) отримуємо:

$$dU = \delta Q_v, V = const, \Delta U = Q_v \quad (22)$$

При постійному тиску на систему отримуємо



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

Теплові ефекти  $Q_v$ ;  $Q_p$  не залежать від шляху процесу.

Функція стану системи ентальпія ( $H$ ).

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

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

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

Для процесу при постійному зовнішньому тиску між станами 1 і 2, якщо виконується умова  $p_{\text{внеш}} = p_1 = p_2 = p = \text{const}$

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

Внутрішня енергія і ентальпія, як функції обсягу і температури і тиску і температури. Квазістатичний процес.

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

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

Внутрішня енергія і ентальпія ідеального газу залежать тільки від температури!

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0.$$