

### Лекция 3

#### *Первый закон термодинамики*

При действии силы на тело совершается работа, равная произведению силы на смещение, вызванное этой силой.

$$\delta W = F dl \quad (3.1)$$

В результате этой работы в общем случае может возрасть скорость движения системы в целом, может возрасть потенциальная энергия положения системы в потенциальном поле, а может увеличиваться внутренняя энергия тела. В термодинамике интересуются только внутренней энергией, т.е. рассматриваются неподвижные системы. В этом случае единственным видом механической работы, который могут совершать внешние силы является работа сжатия. Работу сжатия можно вычислить через давление  $p$  и изменение объема  $dV$ , происходящее под действием внешних сил. Для этого достаточно вспомнить, что давление представляет собой силу, действующую на единичную площадь. Значит сила, действующая на тело, будет равна произведению давления и площади поверхности тела  $s$ .

$$F = p s \quad (3.2)$$

С учетом (3.2) выражение (3.1) принимает вид

$$\delta W = p s dl \quad (3.3)$$

Произведение площади  $s$  на смещение  $dl$  есть ни что иное, как элементарное изменение объема  $dV$ . Таким образом, получаем окончательное выражение для элементарной работы, осуществляемой внешними силами (работы сжатия):

$$\delta W = - p dV \quad (3.4)$$

Знак минус в этом выражении учитывает тот факт, что при сжатии  $dV < 0$ , а мы договорились, что работа, совершаемая над телом должна быть положительной.

Уравнение (3.4) применимо как для равновесных (обратимых), так и для неравновесных (необратимых) процессов. Необходимым требованием для справедливости (3.4) является лишь механическое равновесие внутри тела (одинаковое давление во всех частях тела).

Например, выражение (3.4) позволяет рассчитать минимальную работу, затрачиваемую на изотермическое сжатие идеального газа. Для этого нужно воспользоваться уравнением состояния идеального газа, отражающего равновесные состояния газа. Равновесные состояния в этом случае должны быть использованы потому, что минимальная работа сжатия

обеспечивается именно при равновесном сжатии. Если же сжатие происходит равновесно и при постоянной температуре, то давление определяется уравнением:

$$p = nRT/V \quad (3.5)$$

Поставив это выражение в (3.4) получим

$$W = -\int p dV = -nRT \int dV/V = -nRT \ln(V_2/V_1) \quad (3.6)$$

Величина этой работы, работы, затраченной на равновесное сжатие, численно равна площади под кривой, уравнения состояния, ограниченной на оси абсцисс объемами  $V_1$  и  $V_2$  (см. рис.3.1).

Используя (3.4), можно вычислить и работу, затрачиваемую на необратимое сжатие. Однако в этом случае для математического описания давления следует уже использовать не уравнение состояния, а закон реального изменения давления, имевший место при проведении сжатия, например ступенчатую функцию.

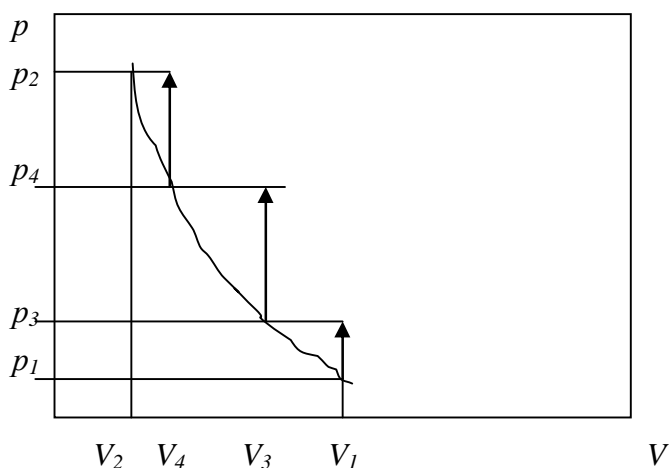


Рис.3.1. Схематическое изображение равновесного и неравновесного сжатия идеального газа от объема  $V_1$  до  $V_2$

Так, на рис.3.1 необратимое сжатие осуществляется путем ступенчатого изменения давления. Вначале внешнее давление резко увеличивают от  $p_1$  до  $p_3$ . Под действием увеличившегося давления объем монотонно уменьшается от  $V_1$  до значения  $V_3$ , соответствующего новому состоянию равновесия. Давление вновь резко увеличивают от  $p_3$  до  $p_4$ . В результате объем уменьшается от  $V_3$  до  $V_4$ . Таким же образом достигается давление  $p_2$ , которому соответствует равновесный объем  $V_2$ . Подставив ступенчатый закон изменения давления в (3.4) получим для работы необратимого сжатия:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_3} p_3 dV + \left( -\int_{V_3}^{V_4} p_4 dV \right) + \left( -\int_{V_4}^{V_2} p_2 dV \right) \quad (3.7)$$

Величина этой работы будет численно равна площади под ломаной линией. Очевидно, что она будет больше, чем работа, вычисленная по уравнению (3.6), соответствующему равновесному процессу, что полностью согласуется с термодинамическими представлениями.

Рассмотренный пример демонстрирует, что работа является функцией процесса, а не функцией состояния, как энергия. Величина работы зависит от того, каким путем процесс осуществлялся. Именно поэтому нельзя разделять внутреннюю энергию на тепловую и механическую. Можно лишь говорить о изменении внутренней энергии за счет работы и тепла. Это особенно ярко можно видеть при круговом процессе. Изменение внутренней энергии здесь будет равно нулю, хотя при этом могла выделяться теплота или совершаться работа.

Вернемся вновь к системе, которая сжимается внешними силами. Сжатие системы внешними силами способствует увеличению ее внутренней энергии. Если процесс осуществляется в теплоизолированной системе, то вся затраченная работа идет на увеличение внутренней энергии системы  $dU$ , т.е.

$$dU = \delta W \quad (3.8)$$

Если же условие теплоизолированности не выполняется, то энергия системы дополнительно может возрасти за счет тепла  $\delta Q$ , переданного рассматриваемому телу от других тел или окружающей среды. Следовательно, вместо (3.8) следует написать:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) носит название первого закона термодинамики - закона сохранения энергии. Известны несколько формулировок закона сохранения. Это:

1. Энергия не исчезает, а переходит из одной формы в другую.
2. В любой изолированной системе запас энергии постоянен.
3. Вечный двигатель первого рода невозможен.

В уравнении (3.9), через  $\delta W$  и  $\delta Q$  обозначена работа и теплота, соответственно, сообщаемая телу. Поэтому перед этими величинами фигурирует знак плюс. Использование знака  $\delta$  здесь подчеркивает факт, что работа и теплота не являются функциями состояния и их дифференциалы не являются полными дифференциалами.

Применим закон сохранения к системе, в которой в каждый момент времени тело находится в механическом и тепловом равновесии, соответствующем ее энергии и объему<sup>1</sup>. В этом случае к этому процессу, кроме закона сохранения применимо и первое фундаментальное уравнение термодинамики для закрытых систем:

$$dU = TdS - pdV \quad (3.10)$$

<sup>1</sup> Подчеркнем, что условие теплового равновесия тела не является достаточным для обратимости процесса, т.к. тело может не находиться в равновесии с окружающими телами.

Подставим в закон сохранения ранее полученное выражение для механической работы (3.4)

$$dU = \delta Q - pdV \quad (3.11)$$

и сравним уравнения (3.10) и (3.11). Из этого сравнения можно сделать два вывода. Первый, говорит о том, что фундаментальное уравнение есть ни что иное, как закон сохранения для тела находящегося в тепловом и механическом равновесии. Второй вывод, позволяет найти выражение для вычисления элементарного изменения энтропии под действием тепла сообщенного телу. А именно, поскольку

$$\delta Q = TdS \quad (3.12)$$

то

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) позволяет сделать определенные суждения и для неравновесного процесса. Например, для системы, заполненной однородной смесью в которой протекает химическая реакция. В такой системе хотя и имеет место равенство температуры во всех точках, но она заведомо неравновесна. Здесь изменение энтропии будет происходить не только за счет тепла, сообщаемого системе, но и за счет химической реакции. Следовательно, вместо равенства в (3.13), справедливого для равновесной системы, для неравновесной системы получим неравенство:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (3.14)$$

### ***Понятие энтальпии (тепловой функции, теплосодержания).***

Рассмотрим замкнутую систему. Пусть в этой системе телу сообщается тепло  $\delta Q$ . Тепло  $\delta Q$  будет расходоваться на увеличение внутренней энергии тела  $dU$  и на работу, совершаемую телом  $\delta W$ . Первое будет положительным, второе со знаком минус. Поэтому из закона сохранения мы можем написать.

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (3.15)$$

Если процесс будет осуществляться при постоянном давлении, совершаемая работа будет представлять собой произведение давления, на изменение объема. И это значит, что теплота, сообщаемая телу, может быть представлена как полный дифференциал некоторой функции.

$$\delta Q = d(U + pV) = dH \quad (3.16)$$

Действительно, полный дифференциал от функции стоящей в скобках равен:

$$d(U + pV) = dU + pdV + 0 \quad (3.17)$$

Функцию, стоящую в скобках, назвали энтальпией. Другое ее название – тепловая функция; или – теплосодержание.

$$H = U + pV \quad (3.18)$$

Из определения энтальпии, следует, что эта функция является функцией состояния. (сумма функций состояния) и, что она измеряется в тех же единицах, что энергия. В системе СИ – это Дж.

Оправданность введения новой функции состояния можно продемонстрировать следующим образом. Пусть в замкнутой системе совершается только работа расширения и давление при этом поддерживается постоянным. Тогда закон сохранения может быть переписан в виде (для этого достаточно проинтегрировать (3.9)):

$$\Delta U = Q - p\Delta V \quad (3.19)$$

Если обозначить начальное состояние цифрой 1, а конечное цифрой 2, то

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1) \quad (3.20)$$

Откуда

$$Q = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = \Delta H \quad (3.21)$$

То есть *теплота, поглощенная в процессе, который протекает при постоянном давлении, равна изменению энтальпии, если единственным видом произведенной работы является работа расширения.*

Отсюда же следует, что для теплоизолированного процесса изменение энтальпии равно нулю и, что когда совершается только механическая работа (электрическая и другие виды работ исключаются) при постоянном объеме, то количество выделившейся теплоты есть мера убыли внутренней энергии.

Определение энтальпии позволяет нам получить второе фундаментальное уравнение термодинамики.

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp \quad (3.22)$$

Подставим в (3.22) первое фундаментальное уравнение

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = T dS + Vdp \quad (3.23)$$

$$dH = T dS + Vdp \quad (3.24)$$

Выражение (3.24) и является вторым фундаментальным уравнение термодинамики.

Выводы:

Когда в замкнутой системе совершается только механическая работа, то количество выделившейся теплоты **при постоянном давлении** есть мера уменьшения энтальпии, а **при постоянном объеме** – есть мера уменьшения внутренней энергии.

### Теплоемкость

*Истинной теплоемкость называют теплоту, которую необходимо сообщить системе, чтобы увеличить ее температуру на один градус:*

$$C = \delta Q/dT \quad (3.25)$$

Различают общую теплоемкость. Это теплоемкость всего тела. Она измеряется в Дж/К. Удельную теплоемкость. Это теплоемкость единицы массы. Она измеряется в Дж/К•кг. Молярную теплоемкость. Это теплоемкость одного моля. Ее размерность Дж/К•моль. Первая величина является экстенсивной. Две другие – интенсивные.

Выше мы установили, что количество теплоты, в зависимости от условий, по-разному влияет на систему. Соответственно и различают теплоемкость при постоянном объеме и теплоемкость при постоянном давлении.

В изохорном процессе

$$\delta Q = dU \quad (3.26)$$

Соответственно изохорная теплоемкость это

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \dots\dots(3.27)$$

В изобарном процессе

$$\delta Q = dH \quad (3.28)$$

Соответственно

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \dots\dots(3.29)$$

В изобарном процессе теплота, подводимая к системе, расходуется не только на увеличение внутренней энергии, но еще и на совершение работы. Поэтому, естественно, эта теплота больше. Соответственно и теплоемкость при постоянном давлении больше, чем теплоемкость при постоянном объеме.

$$c_p > c_v \quad (3.30)$$

В случае молярной теплоемкости эта разница представляет собой теплоту, необходимую для расширения 1 моля вещества при его нагревании на 1 градус.

Поскольку для твердых и жидких веществ расширение незначительно, то можно считать для них  $c_p \approx c_v$ .

Для идеальных газов разница молярных теплоемкостей составляет  $R$ .

Это следует из того, что работа расширения 1 моля идеального газа при нагреве его на 1 градус может быть найдена из уравнения

$$\frac{dpV}{dT} = \frac{dRT}{dT} = R \frac{dT}{dT} = R \quad (3.31)$$

Поскольку обычно работают при изобарных условиях (работают в открытых сосудах), то чаще пользуются теплоемкостью при постоянном давлении.

В общем случае теплоемкость зависит от температуры. В зависимости от диапазона температур эту зависимость можно учесть разными способами.

В небольшом температурном диапазоне пользуются, либо теплоемкостью, соответствующей одной из температур рабочего диапазона, либо средней теплоемкостью, измеренной в заданном интервале температур:

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \dots\dots(3.32)$$

В более широком температурном диапазоне влияние температуры на теплоемкость учитываю с помощью эмпирического соотношения:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots(3.33)$$

в котором коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ... зависят от природы вещества и их находят из специальных таблиц. В зависимости от степени приближения, для разных веществ в таблицах может быть разное число коэффициентов.

Для твердых и жидких веществ теплоемкость слабо зависит от температуры, поэтому можно полагать  $c = \bar{c}$ .

Для газообразных веществ температура существенно влияет на теплоемкость, и это влияние следует учитывать при расчетах.