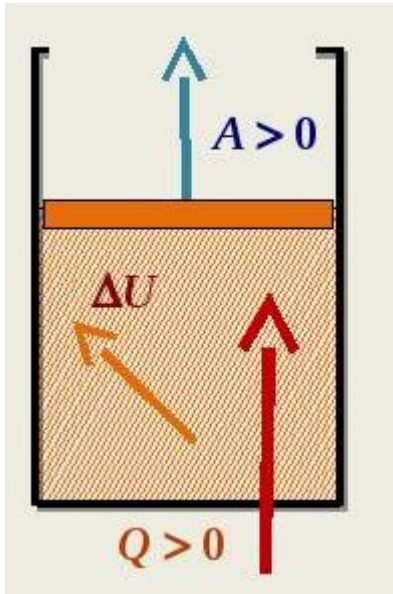


Тема лекции:

Первый закон термодинамики

# Внутренняя энергия, теплота и работа



Поставим следующий вопрос: как можно изменить внутреннюю энергию идеального газа?

1. Можно *при постоянном объеме  $V$*  сообщить газу определенное количество теплоты при непосредственном контакте с телом, имеющим другую температуру, при этом:  $dW_{\text{внутр}} = dQ$ .

Ясно, что количество теплоты  $dQ$  может быть как отрицательным, так и положительным (охлаждение или нагрев газа).

2. Можно создать условия, при которых газ *совершает работу*, в результате чего увеличится или уменьшится кинетическая или потенциальная энергия каких-либо макроскопических тел. При движении поршня (см. рис.) изменяется его потенциальная энергия.

# Работа в термодинамике

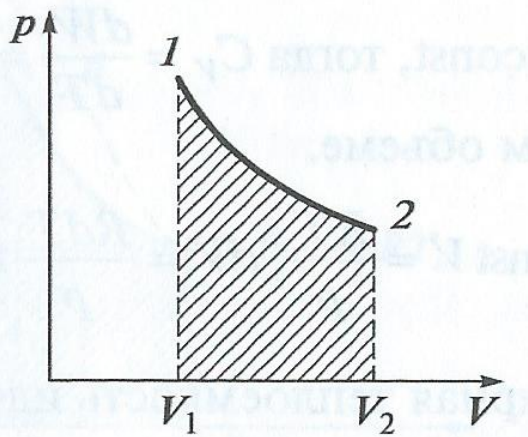
При перемещении поршня на  $dx$  совершается работа  $dA = Fdx = pSdx = pdV$ , при конечном изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Эта величина равна заштрихованной площади под кривой 1 – 2 на рис.

Газ совершает работу, и поэтому в соответствии с законом сохранения энергии его внутренняя энергия должна изменяться

$$dW_{\text{внутр}} = -dA = -pdV.$$



# Первый закон термодинамики

Таким образом, возможные изменения внутренней энергии идеального газа связаны либо с полученным (отданным) количеством теплоты, либо с совершенной газом работой:

$$dW_{\text{внутр}} = dQ - dA = dQ - pdV.$$

Это первый закон термодинамики – **закон сохранения энергии** с учетом тепловых процессов:

*Изменение внутренней энергии системы при переходе системы из одного состояния в другое равно количеству теплоты, переданного системе, за вычетом совершенной системой работы.*

# Молярная теплоемкость

Если одному молю идеального газа сообщается некоторое количество тепла  $dQ$ , то изменяется его внутренняя энергия  $dW_{\text{внутр}}$ , и температура повышается – от  $T$  до  $T + dT$ . Количество тепла, необходимое для нагревания системы на один градус, определяется ее **молярной теплоемкостью**:  $C = \frac{dQ}{dT}$ . Из первого закона термодинамики следует, что величина теплоемкости зависит от условий, при которых системе сообщается теплота, поскольку  $dW = dQ - dA = dQ - pdV$ , и

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dW}{dT} + p \frac{dV}{dT}, \text{ но } W = \frac{i}{2} RT, \text{ поэтому } C = \frac{i}{2} R + p \frac{dV}{dT}$$

# Уравнение Майера

Из последней формулы следует, что теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и постоянном давлении различны.

1. Пусть  $V = const$ , тогда  $C_V = \frac{dW}{dT} = \frac{i}{2}R$  - молярная теплоемкость при постоянном объеме.

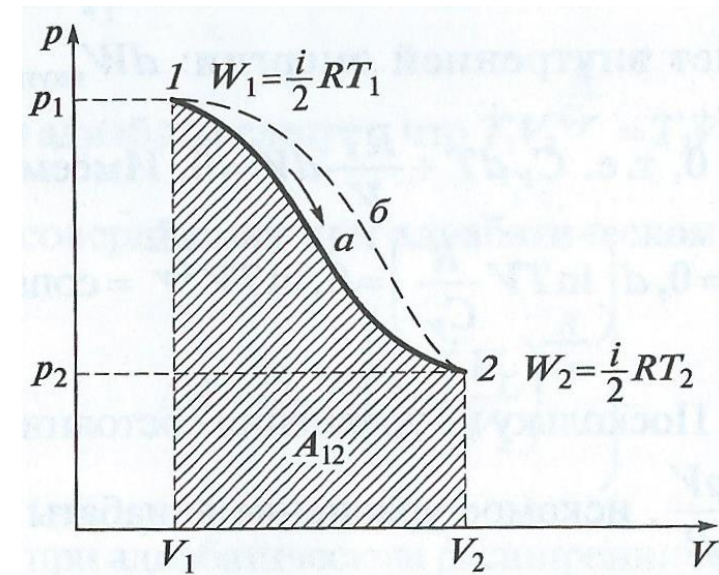
2. При  $p = const$   $V = \frac{RT}{p}$ ,  $dV = \frac{RdT}{p}$  и  $C_p = \frac{dW}{dT} + p \frac{R}{p} \frac{dT}{dT} = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$   
молярная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении

Из пп. 1 и 2 следует, что разность  $C_p - C_V = R$  (уравнение Майера).

# Равновесные процессы в идеальном газе

Речь будет идти о равновесных изменениях состояния идеального газа. Это значит, что изменения состояния происходят так медленно, что в каждый момент времени газ остается полностью однородным, и для него выполняется уравнение состояния ( $pV = RT$  для одного моля газа).

Равновесные процессы обратимы, то есть могут быть проведены в прямом и в обратном направлениях через те же состояния. Мы будем изображать эти процессы на диаграмме  $p - V$  (см. рис.).

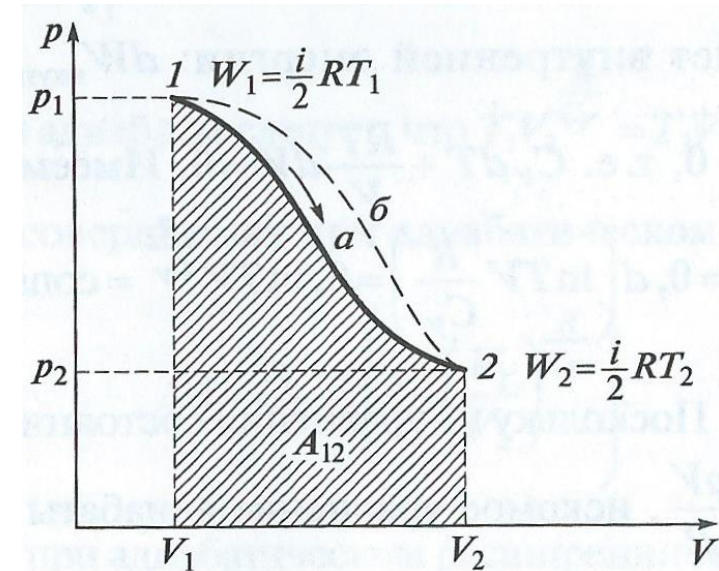


# Равновесные процессы в идеальном газе

Пусть система переходит из состояния  $p_1, V_1, T_1$  в состояние  $p_2, V_2, T_2$ , совершая работу и обмениваясь теплом с другими системами. При этом ее внутренняя энергия изменяется:

$$W_{\text{вн}}^{(2)} - W_{\text{вн}}^{(1)} = \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$

Эта разность определяется только температурами исходного и конечного состояний и не зависит от «траектории» перехода из одного состояния в другое (на рис. представлены две возможные траектории: 1a2 и 1б2).





# Внутренняя энергия как функция состояния

Поскольку из первого закона термодинамики следует, что

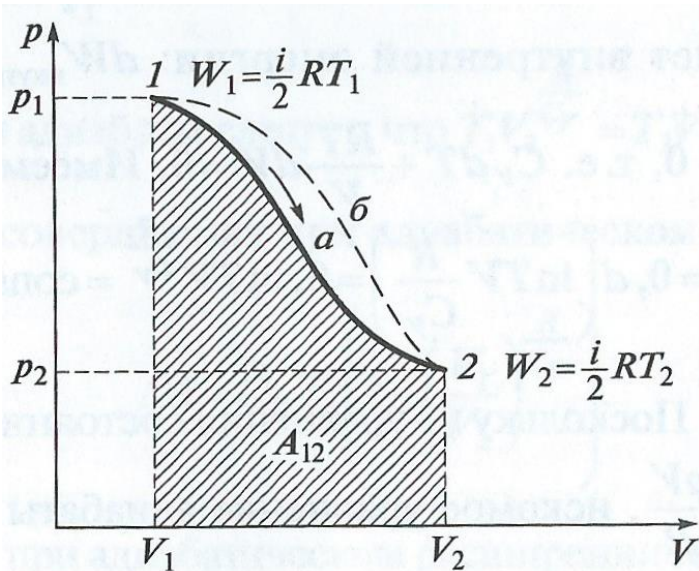
$$\int_1^2 dW = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA \quad \text{имеем} \quad W_{\text{внутр}}^{(2)} - W_{\text{внутр}}^{(1)} = \int_1^2 dQ - \int_1^2 p dV = \text{const}$$

Поэтому можно утверждать, что:

1.  $W_{\text{внутр}}$  – однозначная функция состояния системы.

2.  $\Delta A = \int_1^2 p dV$  – зависит от траектории – это площадь под кривой  $p = p(V)$ .

3. Следовательно,  $\Delta Q$  тоже зависит от траектории перехода из состояния 1 в 2 на  $p$ - $V$  диаграмме. Таким образом величины  $\Delta A$  и  $\Delta Q$  не являются функциями состояния, а зависят от того, по какой траектории на  $p$  –  $V$  диаграмме осуществляется переход из состояния 1 в состояние 2.



# Адиабатический процесс

При адиабатическом процессе, система не обменивается теплом с окружающими телами, то есть  $dQ = 0$ . Поэтому  $dW_{\text{внутр}} = dQ - dA = -dA = -pdV$ . Это означает, что работа, совершается за счет изменения внутренней энергии системы. Найдем связь между объемом и давлением для адиабатического процесса. Работа совершается за счет внутренней энергии:  $dW_{\text{внутр}} = \frac{i}{2} R dT = -pdV$ , или  $C_V dT + pdV = 0$ , то есть  $C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$ . Имеем

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V\right) = 0 \quad d\left(\ln TV^{\frac{R}{C_V}}\right) = 0 \quad \ln TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}$$

Отсюда следует, что  $TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}$

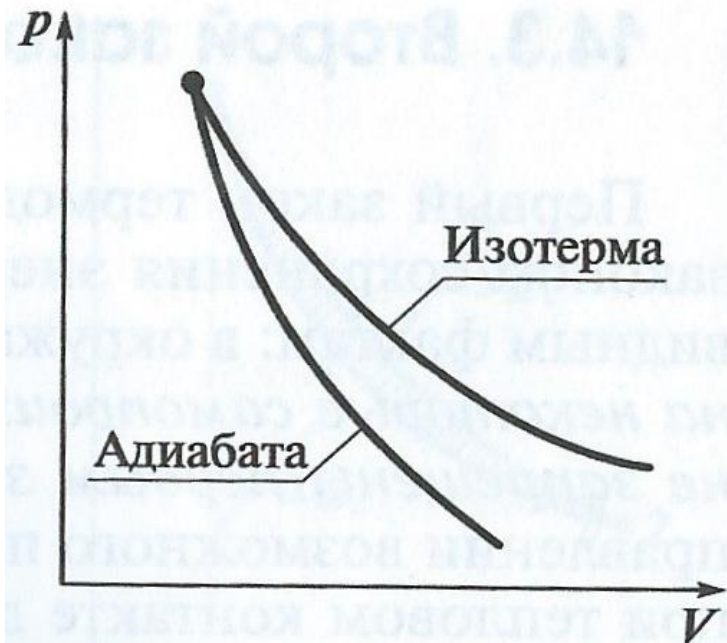
# Адиабатический процесс

$$TV^{\frac{R}{C_v}} = const$$

Поскольку из уравнения состояния идеального газа следует, что  $T = \frac{pV}{R}$  искомое уравнение адиабаты получаем в виде

$pV^{\frac{C_p}{C_v}} = const$  или  $pV^\gamma = const$ . Здесь  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  - показатель адиабаты.

# Изотермический и адиабатический процессы



Легко показать, что, если изотерма и адиабата выходят из одной точки на  $p$ - $V$  диаграмме, адиабата пойдет «круче» изотермы, как это показано на рис. Действительно, дифференцируя по объему уравнения изотермы и адиабаты, находим:

$$p + V \frac{dp}{dV} = 0, \frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V} \text{ изотерма}$$

$$\frac{C_p}{C_v} V^{\frac{C_p}{C_v}-1} p + V^{\frac{C_p}{C_v}} \frac{dp}{dV} = 0, \frac{dp}{dV} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{p}{V} \text{ адиабата}$$

Поскольку  $\frac{C_p}{C_v} > 1$  для любого  $V$

$$\left| \left( \frac{dp}{dV} \right)_{\text{адиабата}} \right| > \left| \left( \frac{dp}{dV} \right)_{\text{изотерма}} \right| \text{ что и требовалось доказать.}$$

# Работа при изотермическом процессе

Для изотермического процесса, проходящего для одного моля газа в сосуде, помещенном в термостат, имеющем температуру  $T_0$ , уравнение изотермы  $pV=RT_0$  внутренняя энергия  $W_{\text{внутр}} = \frac{i}{2}RT_0 = \text{const}$ , так, что  $dW = dQ - dA = 0$  и  $dQ = dA$ , то есть работа при расширении газа совершается за счет тепла, получаемого системой из термостата; при изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$  совершается работа

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} RT_0 = RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При изотермическом процессе происходит превращение в работу энергии хаотического теплового движения молекул термостата.

# Работа при адиабатическом процессе

Определим работу, производимую идеальным газом при адиабатическом расширении – изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$ ; температура в исходном состоянии  $T_1$ . Имеем  $dQ=0$ ,  $dA=pdV = -dW = -C_V dT$ . Следовательно, искомая работа

$$\Delta A = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2) = C_V T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

Из уравнения адиабаты следует, что  $T_1 V_1^{\frac{R}{C_V}} = T_2 V_2^{\frac{R}{C_V}}$  и  $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

Отсюда работа, совершаемая при адиабатическом процессе

$$\Delta A = C_V T_1 \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right)$$

# Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики, который по существу является законом сохранения энергии, не дает объяснения некоторым очевидным фактам: в окружающей нас природе имеется как бы *запрет на некоторые самопроизвольно протекающие процессы, которые не запрещены первым законом термодинамики*. Речь идет о направлении возможного протекания тепловых процессов. Так, например, при тепловом контакте двух систем, находящихся при разных температурах теплота всегда переходит от тела, более нагретого к телу, менее нагретому, и мы рассматриваем это как само собой разумеющееся событие.

# Второй закон термодинамики

Одна из формулировок второго закона термодинамики такова:

**Невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.** Однако такой процесс в принципе, мыслим, так как не противоречит закону сохранения энергии. *Но он противоречит второму закону термодинамики*, который охватывает свой собственный круг явлений.

Проведем мысленный эксперимент. Пусть некоторый объем разделен на две половины непроницаемой перегородкой, и в одной половине емкости находится газ, а в другой – вакуум. Если убрать перегородку, то, при переходе к равновесию газ равномерно распределится по всему объему. Однако самопроизвольный процесс «возвращения» всех молекул газа в ту половину, где они находились до удаления перегородки, невозможен, противоречит здравому смыслу! Но почему он невозможен? Запрет на такой процесс накладывает второй закон термодинамики.



# Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики состоит из двух частей:

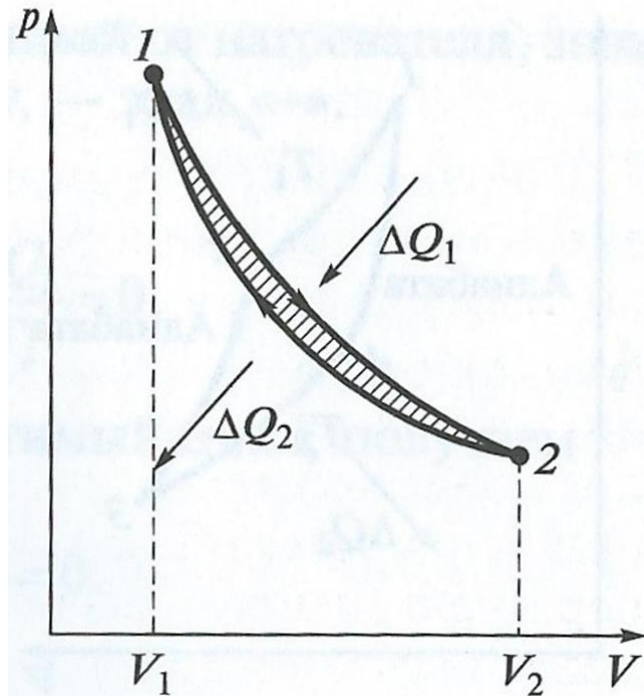
- 1. У любой термодинамической системы помимо внутренней энергии имеется еще одна однозначная функция состояния – энтропия  $S$ , изменение которой  $dS$  равно  $dQ/T$ , когда система получает количество теплоты  $dQ$  при температуре  $T$ .*
- 2. В изолированной неравновесной системе все процессы протекают таким образом, что энтропия возрастает, достигая максимума в состоянии равновесия.*

Исторически осмысление феномена энтропии происходило на фоне анализа работы тепловых машин – устройств, с помощью которых можно непрерывным образом превращать тепловую энергию хаотического теплового движения молекул в механическую энергию макроскопических тел – потенциальную или кинетическую.

# Энтропия. Циклический процесс

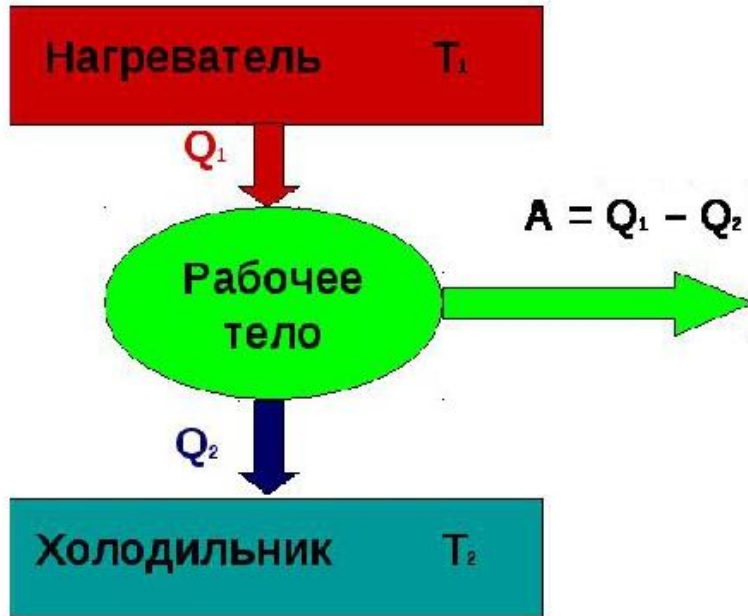
Мы уже видели примеры, показывающие такое, но *однократное* преобразование – это изотермическое расширение газа, когда;  $dQ = dA$ ,  $\Delta A = RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta Q_0$  – совершаемая работа равна теплоте, получаемой от термостата. Но если мы хотим получать работу непрерывно, то есть при циклических изменениях состояния системы  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 2$  и т.д., и работа за каждый цикл будет  $\Delta A = \Delta A_1 - \Delta A_2 = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 = 0$ , где  $\Delta Q_1$  – теплота, полученная системой от термостата в ходе процесса  $1 \rightarrow 2$ ,  $\Delta Q_2$  – теплота, отданная термостату при возвращении системы в исходное состояние  $2 \rightarrow 1$ . *Никакой полезной работы за цикл, проведенный при постоянной температуре термостата  $T = T_0$  система произвести не может.*

# Энтропия. Циклический процесс



Для того, чтобы была произведена полезная работа, необходимо, чтобы сжатие газа происходило при более низкой температуре, чем расширение. Если температура при сжатии будет ниже, то при  $V = const$  давление  $p$  также будет ниже, кривая обратного хода пойдет ниже кривой прямого хода, суммарная работа  $\Delta A = \Delta A_1 - \Delta A_2 = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$  будет равна площади цикла (заштрихованной части на рис.). Таким образом, для того, чтобы непрерывно получать полезную работу с помощью тепловой машины, нужно иметь два термостата – нагреватель и холодильник, имеющих разную температуру.

# Второй закон термодинамики. Тепловая машина



Отсюда следует еще одна формулировка второго закона термодинамики:

**Невозможна циклически работающая машина, полностью преобразующая получаемую теплоту в полезную работу.**

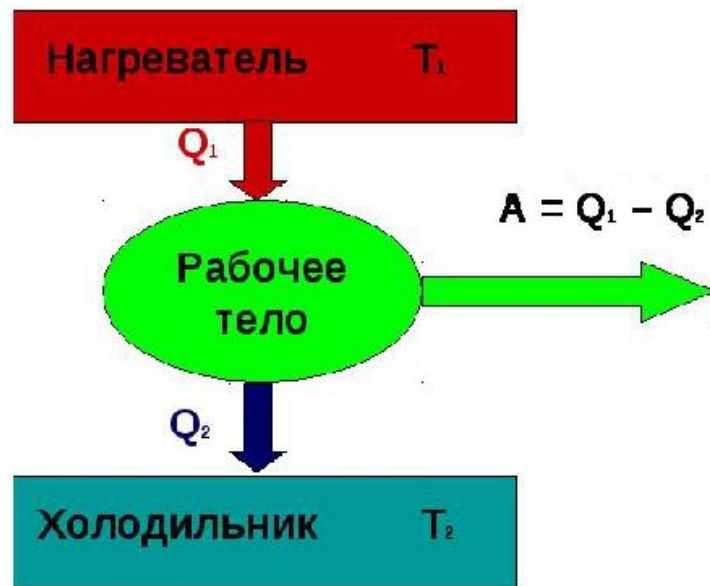
Если же нагреватель отдает рабочему телу теплоту  $\Delta Q_1$ , часть ее идет на совершение тепловой машиной полезной работы  $\Delta A$ , а другая часть  $\Delta Q_2$  отдается холодильнику; полезная работа, совершаемая за цикл  $\Delta A = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$ . На рис. показана принципиальная схема такой тепловой машины.

# Тепловая машина. КПД

Эффективность преобразования тепловой энергии в работу определяется величиной коэффициента полезного действия (КПД)

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

и эта величина не может быть равной единице.



# Теорема Карно

Более того, существует еще более сильное утверждение (**теорема Карно**):

**Любая тепловая машина, работающая при заданных температурах нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ , не может иметь КПД больше, чем**

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Карно получил этот фундаментальный результат на основе анализа работы полностью обратимой тепловой машины, рабочий цикл которой состоит из двух изотерм и двух адиабат.

# Цикл Карно

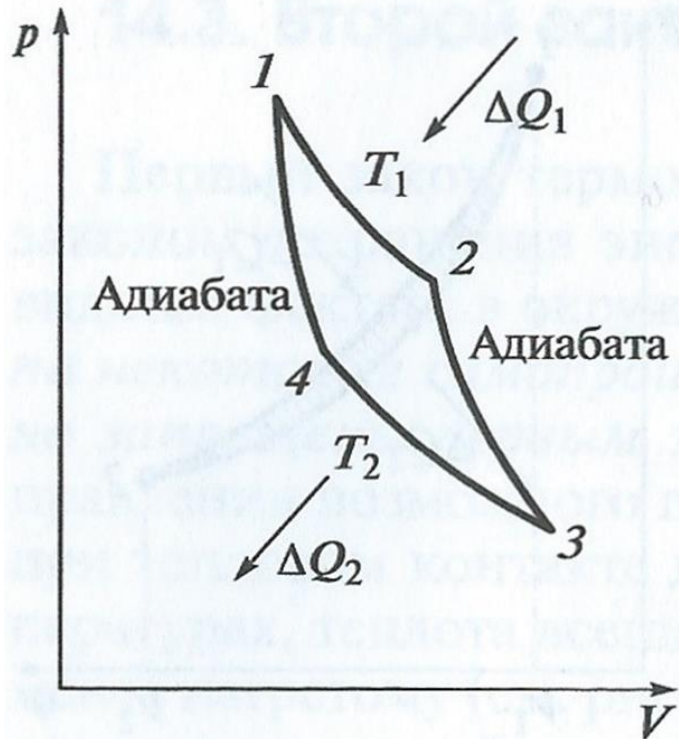
На рисунке изображен цикл Карно тепловой машины, работающей при температуре  $T_1$  нагревателя и  $T_2$  холодильника. Здесь:

1 – 2 – изотермическое расширение газа при  $T = T_1$ ;

2 – 3 – адиабатическое расширение газа при начальной температуре  $T_1$  и конечной  $T_2$  (охлаждение);

3 – 4 – изотермическое сжатие газа при  $T = T_2$ ;

4 – 1 – адиабатическое сжатие газа при начальной температуре  $T_2$  и конечной  $T_1$  (нагревание).



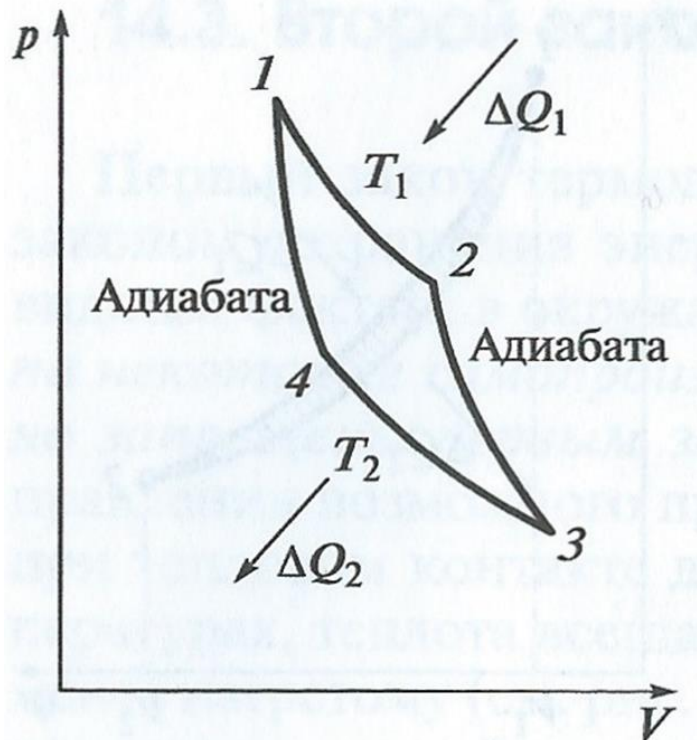
# Цикл Карно. Приведенное количество теплоты

Особенность данного цикла - его можно осуществить *полностью равновесным и обратимым образом, без конечных перепадов температур между рабочим телом – газом и термостатами.*

При этом для такого цикла  $\eta = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$-\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}, \quad -\frac{\Delta Q_1}{T_1} = -\frac{\Delta Q_2}{T_2}, \quad \frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

Назовем величину  $\frac{\Delta Q}{T}$  **приведенным количеством теплоты.**





# Приведенное количество теплоты

Будем приписывать теплоте  $\Delta Q_1$ , полученной от нагревателя, знак «+», а теплоте  $\Delta Q_2$ , отданной холодильнику – знак «-». Тогда  $\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$  или  $\sum_{i=1}^2 \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$

Обобщая этот результат на любой обратимый цикл, мы получаем

$$\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{или} \quad \oint \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

# Литература

Б.А. Струков, Л.Г. Антошина, С.В. Павлов. Физика. М., 2011,  
С. 125-133.

Видеоматериалы по теме лекции смотрите на сайте [swcuspr.ukit.me](http://swcuspr.ukit.me)  
в разделе «видеоматериалы»:

«Первый закон термодинамики», «Что такое энтропия»

Тема следующей лекции: Энтропия и ее свойства