

Лекция 9.

Первое начало термодинамики

- 1. Термодинамика*
- 2. Термодинамические состояния и термодинамические процессы*
- 3. Внутренняя энергия и температура термодинамической системы*
- 4. Методы измерения температуры*
- 5. Адиабатически изолированная система*
- 6. Первое начало термодинамики*

1. Термодинамика

Макросистема - система, имеющая массу, сравнимую с массой предметов и тел, окружающих нас.

Микрочастица - частица, имеющая массу, сравнимую с массой атомов. Например, в одном литре воды содержится $3,3 \cdot 10^{25}$ молекул, в одном кубометре атмосферного воздуха - $2,5 \cdot 10^{25}$ молекул. Количество частиц в других окружающих нас макросистемах по порядку величины близко к указанным значениям, и поэтому для их описания необходимо применять методы, учитывающие очень большое число составляющих их микрочастиц.

Для описания макросистем могут быть использованы три метода:

на основе применения **законов механики**,

с использованием законов **статистической физики**

и основанных на началах **термодинамики**.

При применении законов классической механики для описания динамики большого числа взаимодействующих микрочастиц возникает несколько проблем.

Во-первых, такое описание требует составления и решения большого числа дифференциальных уравнений (более 10^{26} для одного литра воды или одного кубометра атмосферного воздуха), описывающих движение каждой микрочастицы. При этом необходимо точное знание характера взаимодействия частиц, что зачастую достаточно сложно установить, так как это требует соответствующих экспериментальных измерений силы взаимодействия отдельных микрочастиц (например, молекул газа или жидкости).

Во-вторых, даже в случае построения указанных уравнений, движение всех частиц может быть описано только в том случае, если известны все их начальные координаты и скорости.

В-третьих, как показывают недавние исследования, даже в системе из трёх частиц, при их нелинейном взаимодействии возникают так называемые *точки бифуркации*, при прохождении которых дальнейшие движения частиц становятся непредсказуемыми. В частности, наличие точек бифуркации и неопределённости начального положения, приводит к возникновению необратимости, характерной для макросистем, несмотря на полную обратимость уравнений механики.

Дополнительные ограничения вводит неопределённость, связанная с запретом квантовой механики на одновременное точное определение координаты и импульса микрочастицы. Указанные обстоятельства делают использование первого метода описания достаточно затруднительным, и его применение обычно ограничивается модельными задачами для ограниченного числа частиц.

Статистический метод описания основывается на применении законов **теории вероятностей**, а в качестве основной применяемой функции выступает **функция распределения**. При этом не требуется знания характера соударения микрочастиц, их начальных условий движения и точного решения уравнений динамики всех микрочастиц. В этом случае обычно ограничиваются нахождением функции распределения одной микрочастицы и считают, что функции распределения всех микрочастиц идентичны. Все наблюдаемые **параметры макросистемы** определяются путем нахождения средних значений динамических переменных микрочастиц. Например, скорость течения газа можно найти как среднее значение скоростей всех его молекул. Если функция распределения макросистемы не зависит от времени, то описанием такого состояния занимается статистическая физика **равновесных состояний**.

Статистический метод позволяет получить описание не только равновесных состояний макросистемы, но и найти характер её изменения с течением времени. Для этого применяется **кинетическое** и **гидродинамическое описания** макросистем.

Наиболее общим методом описания макросистем является *термодинамический метод*, при котором удаётся получить законы, применение которых возможно для любых макросистем, независимо от конкретной физической природы микрочастиц.

Термодинамический метод заключается в описании поведения систем с помощью основных постулатов, которые называются *началами термодинамики*. Эти начала являются обобщением накопленного экспериментального материала. Справедливость их подтверждается только опытным путем, при сравнении предсказаний термодинамики и экспериментальных данных. В этом отношении термодинамика использует те же методы, что и классическая механика Ньютона. В классической механике вводятся основные постулаты (законы Ньютона), которые являются теоретическим обобщением экспериментальных данных и из которых затем формулируются следствия. Причем справедливость этих следствий основана на справедливости основных постулатов.

В силу того, что основные законы сформулированы на основе экспериментов, выполненных в условиях определенных ограничений, как по точности измерений, так и по перечню исследованных систем, область их применения также ограничена. Пока эта область удовлетворяет потребностям развития науки и техники, соответствующий раздел физики развивается в рамках тех основных законов, которые были сформулированы. Когда это условие нарушается, появляются новые законы, которые применимы в новой области, но при этом они не должны противоречить уже имеющимся.

Возникновение термодинамики было связано с потребностью объяснения, предсказания и расчета *макроскопических процессов*, происходящих в газах и жидкостях при различных внешних воздействиях на них. При этом данная потребность была вызвана, прежде всего, попытками создания различных теплотехнических устройств, в частности, *тепловых машин*.

Работа тепловых машин как устройств, с помощью которых совершается механическая работа за счет тепловой энергии, не может быть описана в рамках макроскопической механики, так как в таких машинах происходят тепловые процессы, связанные с микроскопическим движением частиц рабочего тела. Для адекватного описания этих процессов возникла необходимость создания термодинамики, как самостоятельного раздела физики.

Поскольку в период становления термодинамики молекулярная структура вещества являлась научной гипотезой, термодинамика вынуждена была опираться на постулаты, основанные на макроскопических свойствах вещества. Эти постулаты, являющиеся основными законами термодинамики, получили названия *начал термодинамики*. Их три и все они имеют своим основанием опыт. Кроме того, нулевым постулатом можно считать утверждение о существовании равновесного состояния термодинамической системы и физической величины - температуры, необходимой для количественного описания такого состояния. Область применения термодинамики соответствует области, в которой справедливы постулаты термодинамики.

2. Термодинамические состояния и термодинамические процессы

Физическая система (системы тел), для описания изменений которой используются законы термодинамики, называют **термодинамической системой**. При этом термодинамика описывает макроскопические движения (изменения макроскопических состояний) термодинамической системы.

Параметры, описывающие такое движение (изменения) термодинамической системы, принято разделять на **внешние** и **внутренние**. Это разделение весьма условно и зависит от конкретной задачи. Так, например, газ в воздушном шаре с эластичной оболочкой в качестве внешнего параметра имеет давление окружающего воздуха, а для газа в сосуде с жёсткой оболочкой внешним параметром является объём, ограниченный этой оболочкой.

В большинстве термодинамических задач трёх параметров достаточно для описания состояния термодинамической системы. В этом случае изменения в системе описываются с помощью трёх термодинамических координат, связанных с соответствующими термодинамическими параметрами.

Равновесным состоянием - состоянием термодинамического равновесия - называется такое состояние термодинамической системы, в котором отсутствуют всякие потоки (энергии, вещества, импульса и т.д.), а макроскопические параметры системы являются установившимися и не изменяются во времени.

Классическая термодинамика утверждает, что **изолированная термодинамическая система (предоставленная себе самой) стремится к состоянию термодинамического равновесия и после его достижения не может самопроизвольно из него выйти.** Данное утверждение часто называют **нулевым началом термодинамики.**

Переход из одного термодинамического состояния в другое называется **термодинамическим процессом.**

Равновесный процесс является **обратимым, то есть таким, при котором возвращение к значениям параметров состояния, имевшим место в предыдущий момент времени, должно приводить термодинамическую систему в предыдущее состояние без каких-либо изменений в окружающих систему телах.**

Если в ходе термодинамического процесса система возвращается в исходное состояние, то такой процесс называется круговым или циклическим. Круговые процессы, также как и любые другие термодинамические процессы, могут быть как равновесными (а следовательно - обратимыми), так и неравновесными (необратимыми). При необратимом круговом процессе после его завершения окружающие тела переходят в неравновесные состояния и внешние параметры термодинамической системы изменяются.

3. Внутренняя энергия и температура термодинамической системы

Внутренняя энергия термодинамической системы включает в себя энергию микроскопического движения и взаимодействия частиц системы, а так же их внутримолекулярную и внутриядерную энергии.

Полная энергия системы (а, следовательно, и внутренняя энергия) также как потенциальная энергия тела в механике может быть определена с точностью до произвольной константы. Поэтому, если любые макроскопические движения в системе и взаимодействия её с внешними телами отсутствуют, можно принять «макроскопические» составляющие кинетической и потенциальной энергий равными нулю и считать внутреннюю энергию системы равной её полной энергии. Такая ситуация имеет место в случае, когда система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Введём характеристику состояния термодинамического равновесия - *температуру*. Так называется величина, *зависящая от параметров состояния, например, от давления и объёма газа, и являющаяся функцией внутренней энергии системы*.

Теплопередачей называется передача энергии от одного тела к другому без переноса вещества и совершения механической работы.

Если в изолированной системе, состоящей из двух тел, эти тела находятся при разных температурах, то теплопередача будет осуществляться таким образом, чтобы *энергия передавалась от более нагретого тела менее нагретому*. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока температуры тел не сравняются, и изолированная система из двух тел не достигнет состояния термодинамического равновесия.

Если одна термодинамическая система обладает более высокой температурой, чем другая, то она не обязательно будет обладать и большей внутренней энергией, несмотря на возрастание внутренней энергии каждой системы с повышением её температуры. Например, больший объём воды может обладать большей внутренней энергией даже при более низкой температуре, чем у меньшего объёма воды. Однако, в этом случае теплопередача (перенос энергии) будет происходить не от тела с большей внутренней энергией к телу с меньшей внутренней энергией, а наоборот, так как направление переноса энергии определяется не величинами внутренних энергий систем, а их температурами.

4. Методы измерения температуры

Каждому равновесному состоянию тела можно поставить в соответствие некоторый параметр, характеризующий температуру этого тела, причём, чем больше температура, тем больше значение этого параметра. Величина указанного параметра называется *значением температуры*.

Для определения значения температуры какого-либо тела необходимо выбрать *эталон температуры*, то есть тело, которое при определённых условиях, равновесных и достаточно легко воспроизводимых, имело бы определённое значение температуры. Это значение температуры является *реперной точкой* соответствующей *шкалы температур - упорядоченной последовательности значений температуры*, позволяющей количественно определять температуру того или иного тела. *Температурная шкала позволяет косвенным образом определять температуру тела путем прямого измерения какого-либо его физического параметра, зависящего от температуры.*

Наиболее часто при получении шкалы температур используются свойства воды. Точки таяния льда и кипения воды при нормальном атмосферном давлении выбраны в качестве реперных точек в современных (но не обязательно изначальных) температурных шкалах, предложенных *Андерсом Цельсием* (1701 - 1744) в 1742 году.

А. Цельсий предложил температурный интервал между температурами таяния льда и кипения воды при нормальном давлении (1 атм или 101 325 Па) разделить на сто равных частей (градусов Цельсия), широко используют и сегодня, правда в уточненном виде, когда один градус Цельсия считается равным одному кельвину. При этом температура таяния льда берется равной 0 °С, а температура кипения воды становится приблизительно равной 99,975 °С.

После введения Международной системы единиц (СИ) к применению рекомендованы две температурные шкалы. Первая шкала - термодинамическая, которая не зависит от свойств используемого вещества (рабочего тела) и вводится посредством цикла Карно. Единицей измерения температуры в этой температурной шкале является один кельвин (1 °К), одна из семи основных единиц в системе СИ.

Вторая рекомендованная температурная шкала - международная практическая. Эта шкала имеет 11 реперных точек - температуры фазовых переходов ряда чистых веществ, причём значения этих температурных точек постоянно уточняются. Единицей измерения температуры в международной практической шкале также является 1 °К.

В настоящее время основной реперной точкой, как термодинамической шкалы, так и международной практической шкалы температур является **тройная точка** воды. Эта точка соответствует строго определенным значениям температуры и давления, при которых вода может одновременно существовать в твердом, жидком и газообразном состояниях. Причем, если состояние термодинамической системы определяется только значениями температуры и давления, то тройная точка может быть только одна. В системе СИ температура тройной точки воды принята равной 273,16 °К при давлении 609 Па.

Тело, с помощью измерения термометрического признака которого осуществляется измерение температуры, называется термометрическим телом.

Термометрическими признаками могут быть изменения: объёма газа или жидкости, электрического сопротивления тел, разности электрического потенциала на границе раздела двух проводящих тел и т.д. Соответствующие этим признакам приборы для измерения температуры (*термометры*) будут: газовый и ртутный термометры, термометры, использующие в качестве датчика термосопротивление или термопару.

Приводя термометрическое тело (датчик термометра) в состояние теплового контакта с тем телом, температуру которого необходимо измерить, можно на основании нулевого начала термодинамики утверждать, что по прошествии времени, достаточного для установления термодинамического равновесия, их температуры сравниваются. Это позволяет приписать телу то же значение температуры, которое показывает термометр.

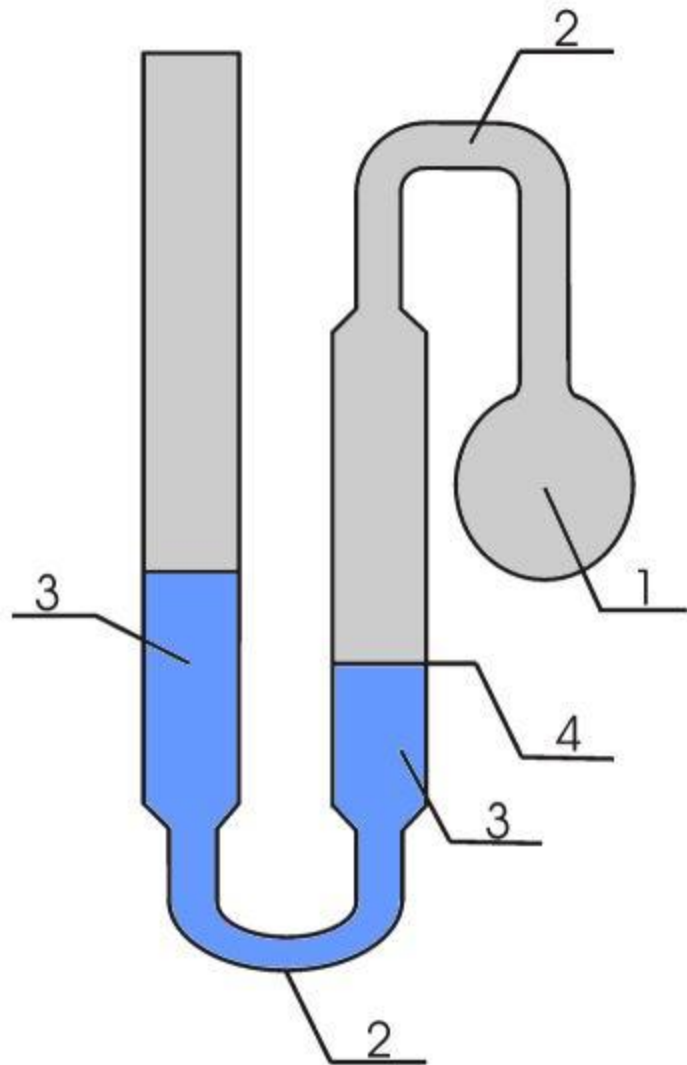
Другой метод измерения температуры реализован в *пирометрах* - приборах для измерения *яркостной температуры* тел по интенсивности их теплового излучения. При этом достигается равновесное состояние термодинамической системы, состоящей из самого пирометра и теплового излучения, принимаемого им. Оптическая пирометрия (бесконтактные методы измерения температур) используется в металлургии для измерения температуры расплава и проката, в лабораторных и производственных процессах, где необходимо измерение температуры нагретых газов, а также при исследованиях плазмы.

Первый термометр был изобретён *Галилео Галилеем* (1564 - 1642) и представлял собой газовый термометр.

1 - сосуд с газом, 2 - соединительные трубки, 3- манометр, 4 - постоянный уровень

Газовый термометр постоянного объёма

состоит из термометрического тела - порции газа, заключенной в сосуд, соединенный с помощью трубки с манометром. Измеряемая физическая величина (термометрический признак), обеспечивающая определение температуры, - давление газа при некотором фиксированном объёме. Постоянство объёма достигается тем, что вертикальным перемещением левой трубки уровень в правой трубке манометра доводится до одного и того же значения (опорной метки) и в этот момент производится измерения разности высот уровней жидкости в манометре. Учет различных поправок (например, теплового расширения стеклянных деталей термометра, адсорбции газа и т.д.) позволяет достичь точности измерения температуры газовым термометром постоянного объёма, равной одной тысячной кельвина.



Жидкостной термометр - это наиболее часто используемый в обыденной жизни термометр, основанный на изменении объёма жидкости при изменении её температуры. В ртутно-стеклянном термометре термометрическим телом является ртуть, помещенная в стеклянный баллон с капилляром. Термометрическим признаком является расстояние от мениска ртути в капилляре до произвольной фиксированной точки. Другими видами широко распространённых жидкостных термометров являются спиртовой и пентановый. *Воду нельзя применять в качестве термометрического тела в жидкостном термометре: объём воды с повышением температуры сначала падает, а потом растёт, что делает невозможным использование объема воды в качестве термометрического признака.*

С развитием измерительной техники, наиболее удобными техническими видами термометров стали те, в которых термометрическим признаком является электрический сигнал. Это термосопротивления (металлические и полупроводниковые) и термопары.

Термопара представляет собой электрический контур, спаянный из двух различных металлических проводников, один спай которых находится при измеряемой температуре (измерительный спай), а другой (свободный спай) - при известной температуре, например, при комнатной температуре. Из-за разности температур спаев возникает электродвижущая сила (термо-ЭДС), измерение которой позволяет определять разность температур спаев, а, следовательно, температуру измерительного спаев.

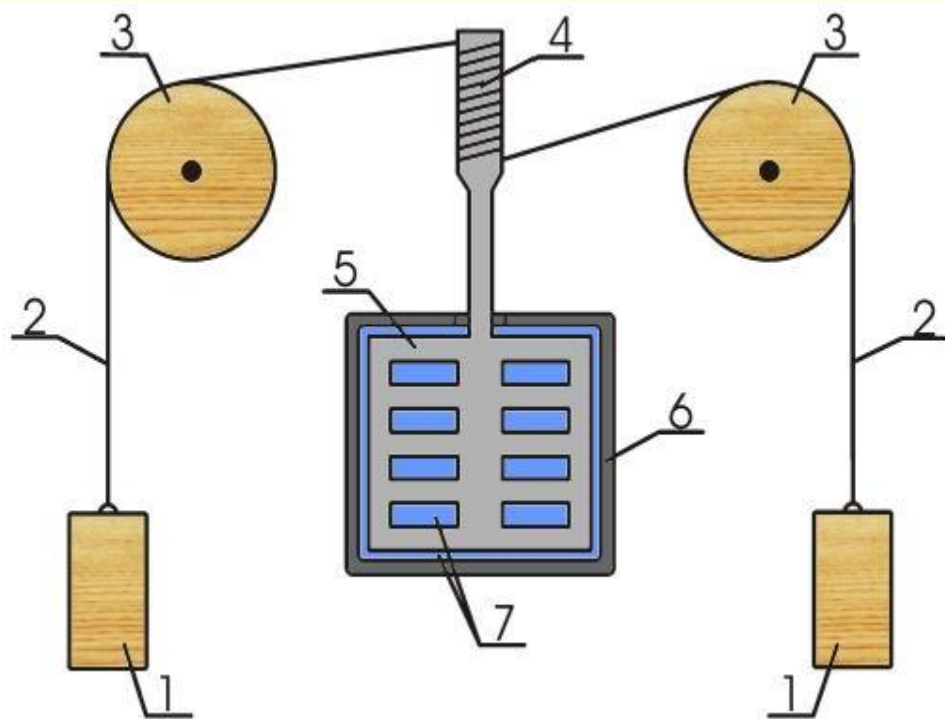
В таком термометре термометрическим телом является спай двух металлов, а термометрическим признаком - возникающая в цепи термо-ЭДС.

5. Адиабатически изолированная система

1 - грузы, 2 - тросы, 3 - подвижные блоки, 4 - шкив, 5 - лопатка, 6 - теплоизолирующий сосуд, 7 - вода

В 1843 году английский физик Джеймс Прескотт Джоуль (1818 - 1889) опубликовал результаты своей работы по установлению механического эквивалента теплоты.

Схема опыта Джоуля изображена на рисунке. Воду, находящуюся в калориметре - сосуде с теплоизолированными стенками, перемешивали лопатками, насаженными на деревянный, не проводящий теплоту стержень. В сосуде были установлены перегородки с прорезями, не позволявшими воде

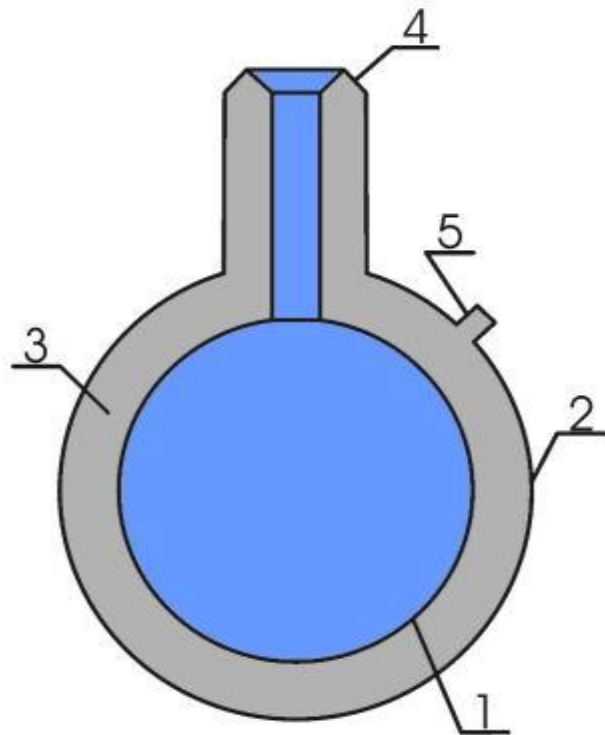


приобретать большую скорость вращения.

Благодаря этому, вследствие сил внутреннего трения по окончании вращения лопаток потоки в воде быстро затухали, и она приходила в состояние термодинамического равновесия.

При выполнении опытов предполагалось, что вода в сосуде является *адиабатически изолированной термодинамической системой*. Такой системой называется *система, в которой изменения её состояния могут происходить только благодаря механическим перемещениям частей системы и её оболочки (окружающих тел) и не могут происходить путём теплообмена с окружающими телами*. Любое изменение состояния адиабатически изолированной системы называют *адиабатическим процессом*, а оболочку, окружающую такую систему - *адиабатической оболочкой*.

Примером адиабатической оболочки является сосуд Дьюара, названный по имени *Джеймса Дьюара* (1842 - 1923), который в 1892 году изобрёл его для сохранения сжиженных газов. Он представляет собой сосуд с двойными стенками, пространство между которыми откачано до высокого вакуума, благодаря чему резко уменьшается теплообмен вещества в сосуде с окружающей средой. Однако, идеальной адиабатической оболочки в природе не существует. Например, в сосудах Дьюара, даже при отсутствии теплообмена посредством конвекции, остаётся теплообмен посредством излучения и теплопроводности. Для уменьшения потока энергии за счет излучения стенки сосуда металлизуют, то есть покрывают тонким слоем металла, что повышает коэффициент зеркального отражения излучения.



1 - внутренняя оболочка, 2 - внешняя оболочка, 3 - вакуумная изоляция, 4 - горловина с низкой теплопроводностью, 5 - отросток для откачки

Механическая работа, затрачиваемая на перемешивание воды в калориметре, определялась по изменению механической энергии двух гирь, опускавшихся под действием своего веса и посредством шкива создававших вращение стержня с лопатками. Зная высоту, на которую опустились гири и их скорости в нижней точке, можно определить изменение механической энергии системы.

Переход воды из одного состояния в другое регистрировался посредством измерений температуры воды в начальном и конечном состояниях. При заданных параметрах (в данном случае давлении и объёме воды), температура определяет состояние термодинамического равновесия системы. В описываемом эксперименте внешнее давление и объём воды можно считать неизменными. На самом деле начальное и конечное состояния воды характеризуются различными объёмами, однако, тепловое расширение воды настолько мало, что можно пренебречь изменением объёма и совершаемой при этом работой.

Джоуль обнаружил, что при различных моментах сил, скоростях движения лопаток, массах гирь и т.д., механическая работа, произведённая над водой при переходе из одного её состояния в другое фиксированное состояние, остаётся неизменной величиной при одинаковом количестве воды. Таким образом, удалось экспериментально подтвердить, что *для адиабатического перехода системы из определённого начального состояния в определённое конечное состояние всегда требуется одинаковая работа, независимо от того, как осуществляется адиабатический переход.*

Следовательно, механическая работа, совершённая над термодинамической системой при адиабатическом переходе из первого равновесного состояния во второе, является величиной, равной изменению некой функции состояния системы, значение которой с точностью до произвольной постоянной определяется равновесным состоянием термодинамической системы и не зависит от того, каким образом система пришла в это состояние. Этой функцией состояния является внутренняя энергия системы. Отметим, что температура, давление и объём также являются функциями состояния термодинамической системы.

Таким образом, *работа A_{12} , совершённая адиабатически изолированной термодинамической системой при переходе из первого состояния с внутренней энергией U_1 во второе состояние с внутренней энергией U_2 , равна разности внутренних энергий в указанных состояниях:*

$$A_{12} = U_1 - U_2.$$

Это соотношение выражает *первое начало термодинамики для адиабатически изолированных систем.*

6. Первое начало термодинамики

*Первое начало термодинамики утверждает, что изменение внутренней энергии термодинамической системы (тела) может быть осуществлено двумя путями: путём совершения механической работы и путём теплопередачи. Энергия, переданная системе путём теплопередачи, называется **количеством теплоты Q** .*

Таким образом, количество теплоты может быть определено как разность изменения внутренней энергии системы и механической работы, совершённой над системой: $Q = \Delta U - A'$, где Q - количество теплоты, переданной системе, $\Delta U = U_2 - U_1$ - изменение внутренней энергии системы при её переходе из первого состояния во второе, A' - работа, совершённая над системой.

Так как работа, совершенная над системой A' , равна работе, совершенной системой A , взятой с обратным знаком: $A' = -A$, то первое начало термодинамики может быть сформулировано следующим образом:

Теплота Q , подводимая к системе, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение этой системой работы A над внешними телами: $Q = \Delta U + A$.

Если к термодинамической системе подводится элементарное количество теплоты δQ , то оно расходуется на изменение внутренней энергии dU и совершение элементарной работы δA : $\delta Q = dU + \delta A$.

Отметим принципиальное отличие величины dU и величин δQ и δA . Величина dU представляет собой полный дифференциал, то есть бесконечно малое изменение величины U , и поэтому интеграл от неё равен разности внутренних энергий системы в двух состояниях, конечном и начальном:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU$$

Интегралы (суммы) от малых величин δQ и δA являются количеством теплоты Q_{12} , переданной системе, и работой A_{12} , совершенной системой при ее переходе из первого состояния во второе:

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q, \quad A_{12} = \int_1^2 \delta A$$

В отличие от внутренней энергии, являющейся функцией состояния, теплота и работа функциями состояния не являются, а зависят от того, каким образом система переведена из одного состояния в другое.

В итоге получаем:

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12}.$$

Эта формула представляет собой запись первого начала термодинамики применительно к случаю перехода термодинамической системы из некоторого первого состояния во второе.

По своему физическому смыслу первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения (изменения) энергии в термодинамике. Если, согласно закону изменения энергии в механике, работа неконсервативных сил равна приращению механической энергии системы (в частности, имеющая отрицательный знак работа сил трения равна уменьшению механической энергии системы), то согласно первому началу термодинамики, приращение внутренней энергии термодинамической системы равно сумме работы внешних сил, совершенной над системой, и энергии, переданной системе путём теплопередачи.

Внешние силы (как и в механике) могут приводить к возникновению внутренних сил. Например, в опыте Джоуля, работа внешних сил приводит к увеличению внутренней механической энергии воды в неравновесном состоянии (возникновению в ней потоков), а работа внутренних сил трения переводит эту механическую энергию во внутреннюю тепловую энергию воды в равновесном состоянии (кинетическую энергию микроскопического движения молекул воды).

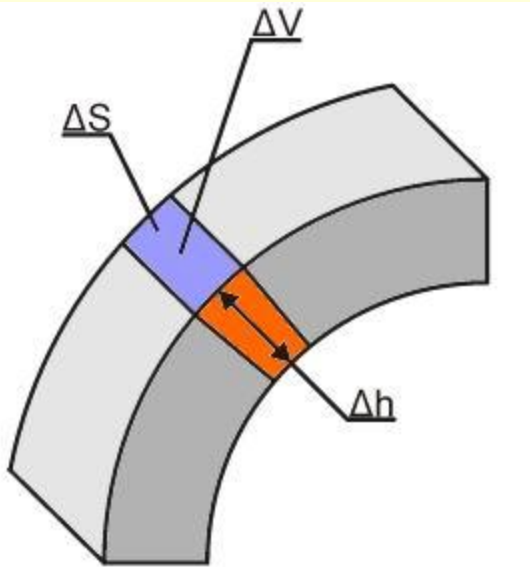
Работа ΔA , совершаемая телом (например, газом) над внешними телами при перемещении элемента поверхности этого тела (оболочки газа), площадью ΔS , на расстояние Δh вдоль нормали к поверхности равна: $\Delta A = \Delta F \Delta h = P \Delta S \Delta h$, где: ΔF - сила, действующая по нормали к поверхности ΔS , P - внешнее давление, которое считается неизменным при перемещении элемента ΔS на расстояние Δh . Если давление P одно и то же во всех точках поверхности тела, то, просуммировав по всей поверхности, получим: $\Delta A = P \Delta V$, где ΔA - работа, совершённая телом при приращении его объёма на малую величину ΔV .

Для элементарной работы δA это выражение принимает вид: $\delta A = P dV$.

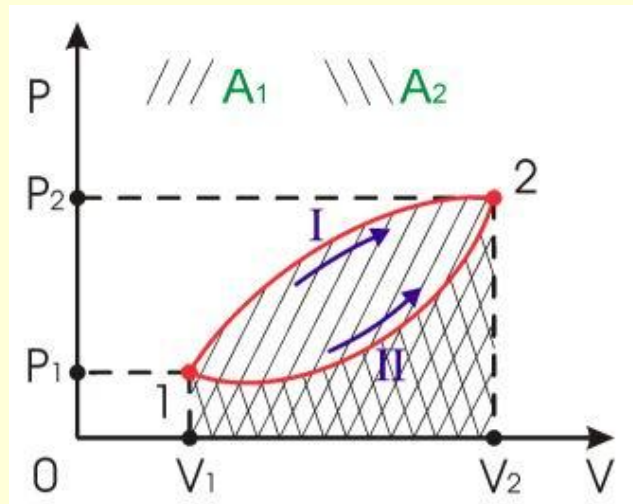
Работа при конечных изменениях объёма тела может быть определена путем интегрирования выражения:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

Этот интеграл зависит от пути перехода из состояния с объёмом V_1 в состояние с объёмом V_2 , так как функция $P(V)$ может иметь различный вид.



В зависимости от траектории I или II перехода из первого состояния во второе, площадь под кривой $P(V)$ будет различна, а, следовательно, будет различна механическая работа, совершаемая системой в этих термодинамических процессах. Количество теплоты Q_{12} , необходимое для перехода из первого состояния во второе, также будет зависеть от вида кривой $P(V)$ (формы траектории). В этом можно убедиться, если учесть тот факт, что внутренняя энергия является функцией состояния термодинамической системы, и ее изменение при переходе из первого состояния во второе не зависит от пути этого перехода. А следовательно, в соответствии с первым началом термодинамики теплота, также как и работа, должна зависеть от термодинамического процесса, с помощью которого производился переход термодинамической системы.



Первое начало термодинамики запрещает создание *вечных двигателей первого рода*, принцип действия которых основан на получения полезной работы без подвода внешней энергии к системе. Действительно, если к системе не подводится теплота Q , то полезная работа A может быть совершена только за счет убыли внутренней энергии системы на величину ΔU . А так как внутренняя энергия любой системы ограничена, то и совершаемая таким образом полезная работа так же будет некоторой ограниченной величиной. После исчерпания внутренней энергии совершение системой полезной работы прекратится, и двигатель остановится.