

3.2. Работа и количество тепла.

3.2.1. Работа внешних сил и работа тела.

Запишем работу, совершаемую внешней силой $(-F_x)$ над телом, через давление тела $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$, как мы писали в предыдущем параграфе:

$$F_x = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dy dz = p dy dz \quad (3.2.1)$$

$$dA' = (-F_x) dx = -p dx dy dz = -p dV \quad (3.2.2)$$

Если работа, совершаемая внешними силами над телом, больше нуля:

$$dA' = -p dV > 0,$$

тогда объем уменьшается $dV < 0$. Если работа меньше нуля:

$$dA' = -p dV < 0,$$

то газ расширяется $dV > 0$.

Элементарная работа газа (тела) определяется: $dA = p dV$, а работа при расширении газа от объема V_1 до объема V_2 :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (3.2.3)$$

Чтобы вычислить работу, надо знать зависимость $p = p(V)$. Для любого тела (неидеального газа) в равновесном состоянии имеем в принципе какую-то связь между параметрами системы $p = p(V, T)$. Однако, для сложных систем это уравнение не всегда удается записать в явном виде.

3.2.2. Идеальный газ.

Для идеального газа имеем уравнение состояния

$$pV = NT = NkT_k, \quad (3.2.4)$$

где T температура в энергетической шкале, T_k - в Кельвинах, N - полное число молекул. Для одного моля имеем: $Nk = N_A k = R$ - газовая постоянная. Тогда уравнение (3.2.4) принимает вид:

$$pV = RT_k. \quad (3.2.5)$$

Для нескольких молей - ν молей газа получаем:

$$pV = \nu RT_k. \quad (3.2.6)$$

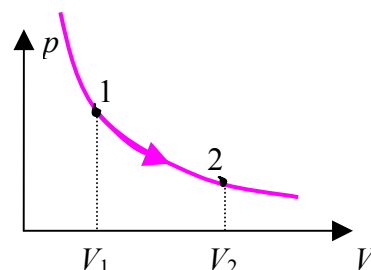
Уравнение состояния идеального газа было установлено экспериментально на основании работ Бойля и Мариотта в XVII веке и Гей-Люссака в XIX.

Рассмотрим простейшие процессы и работу идеального газа в них.

1) **Изотермический процесс:** $T = const$. График изотермического процесса изображен на рисунке. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2 определяется:

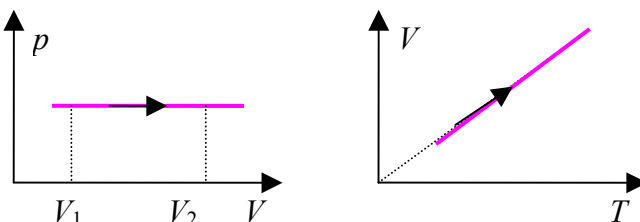
$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.2.7)$$

Здесь мы воспользовались уравнением состояния идеального газа (3.2.6). Работа равна площади под кривой изотермы от точки 1 до точки 2.



2) **Изобарический процесс:** $p = const$.

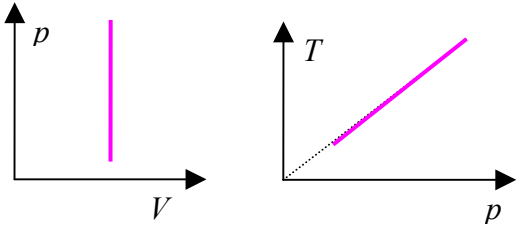
Графики изобарического процесса при расширении изображены на рисунках справа. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2 определяется очевидным соотношением:



$$A_{12} = p(V_2 - V_1) \quad (3.2.7)$$

3) Изохорический процесс (или изохорный процесс): $V = const$. Поскольку изменение объема равно нулю $dV = 0$, то и работа газа равно 0:

$$A = 0$$



3.2.3. Количество теплоты. Первое начало термодинамики.

Если тело испытывает теплообмен и механическое взаимодействие с окружающей средой, то изменение внутренней энергии определяется двумя причинами:

1) работой внешних сил dA' ,

2) теплообменом, т.е. той частью энергии, которая исторически называется *количеством теплоты* dQ .

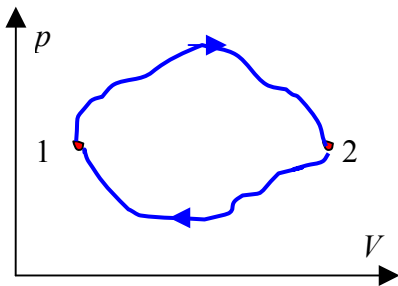
Запишем этот факт и воспользуемся термодинамическим тождеством (3.1.11). Тогда из сравнения получаем, что количество теплоты выражается через изменение энтропии:

$$\left. \begin{aligned} dE &= dQ + dA' \\ dE &= TdS - pdV \end{aligned} \right\} \Rightarrow dQ = TdS \quad (3.2.8)$$

Существенно, что количество тепла dQ зависит от того, каким способом это тепло подводится к телу (например, при постоянном давлении p или при постоянном объеме V). Т.е. количество тепла, как и работа, не является функцией состояния тела и зависит от способа перехода тела из одного состояния в другое. Так, совершая круговой процесс, получаем, что изменение внутренней энергии равно $\Delta E = 0$, поскольку внутренняя энергия есть функция состояния. Однако, вследствие соотношения

$$dE = dQ + dA'$$

можно получить работу и количество тепла, отличные от нуля. Т.е. возможно превращение работы в тепло (что очевидно) и тепла в работу при совершении кругового процесса. Но количество тепла и работа зависят от способа перехода.



Единицы теплоты - те же, что для энергии и работы, а именно:

система СГС - Эрг, система СИ - Дж. Существует внесистемная единица теплоты - *калория* (количество тепла при нагревании 1г воды на 1К): $1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$.

Вспомним в механике при работе диссипативных сил (неконсервативных) механическая энергия убывает и при этом всегда выделяется тепло:

$$E_{\text{мех1}} - E_{\text{мех2}} = A_{\text{дисс}} \quad (3.2.9)$$

Таким образом, в равенстве

$$dE = dQ + dA' \quad (3.2.10)$$

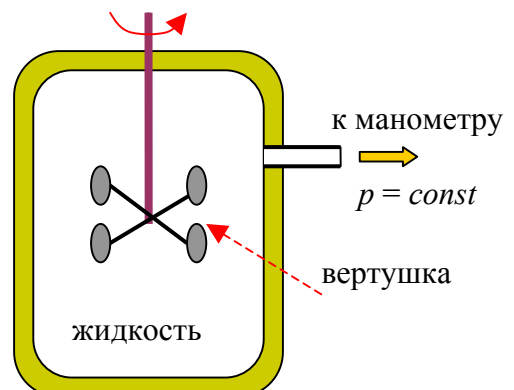
выражается закон сохранения энергии, который носит название *первого начала термодинамики*. Для системы невзаимодействующей с окружающей средой имеем: $dQ = 0$, $dA' = 0$ и $dE = 0$, т.е. $E = const$.

I начало термодинамики - *закон сохранения энергии в термодинамике* - был открыт в работах Майера, Гельмгольца, Джоуля. Использовали идею об эквивалентности тепла и механической работы и определили механический эквивалент теплоты.

Опыт Джоуля. В теплоизолированном сосуде находилась жидкость, над которой проводилась механическая работа при постоянном давлении. Работа совершалась вертушкой, которая могла вращаться с различными скоростями. Измерялась температура жидкости, чтобы определить изменение внутренней энергии:

$$dQ = 0, \quad dE = dA'$$

Опыты Джоуля показали, что механическая работа, которую нужно совершить, чтобы нагреть систему от T_1 до T_2 , не зависит от способа, которым система переводится из



одного состояния в другое. Различные условия проведения опыта влияют лишь на скорость процесса и его ход. Было установлено, что для сообщения тепла в 1 кал (1 кал – это количество тепла для нагревания 1 г воды на один градус Цельсия или Кельвина) необходимо совершить работу, равную 4.184 Дж. Таким образом, Джоуль установил механический эквивалент тепла.

Из первого начала следует, что если теплоизолированное тело ($dQ = 0$) участвует в круговом процессе ($dE = 0$), то в этом процессе и $dA = 0$. Или иначе: **в отсутствие взаимодействия с окружающими телами нельзя провести процесс, единственным результатом которого было бы получение работы. Невозможно построить двигатель первого рода.**

Итак, первое начало термодинамики можно записать

$$dQ = TdS = dE + pdV \quad (3.2.11)$$

Это одно из основных соотношений равновесной термодинамики.

3.2.4. Термодинамический смысл энтропии.

Перепишем выражение (3.2.8) и поясним его смысл:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.2.12)$$

Увеличение температуры от 1К до 2-х К сильно активизирует тепловое беспорядочное движение молекул газа и увеличивает энтропию. Такое же увеличение температуры от 100К до 101К практически не влияет на тепловое движение молекул. *Энтропия* показывает “ценность” полученного количества тепла с

учетом температуры тела: $\frac{dQ}{T}$.

Существуют такие процессы, в которых изменение энтропии не связано с получением тепла - это *неравновесные необратимые процессы*. Например, химическая реакция или расширение газа в пустоту. При этом получаем:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dQ < TdS \quad (3.2.13)$$

Рассмотрим, к примеру, адиабатическое расширение газа в пустоту: в теплоизолированном сосуде в части сосуда находится газ, а в другой - пустота. Начальное и конечное состояния равновесны, но процесс распространения газа на весь сосуд является необратимым процессом. При этом имеем $dQ = 0$ (адиабатический процесс) и $dA = 0$ (против вакуума не совершается работы) и, как следствие, $dE = 0$, т.е.



$$E_1 = E_2 \quad (3.2.14)$$

Из этого равенства для идеального газа следует, что температуры тоже равны:

$$T_1 = T_2.$$

Однако при этом энтропия изменилась:

$$S_1 < S_2. \quad (3.2.15)$$

Так как энтропия функция состояния, то ее изменение зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от способа перехода из начального состояния в конечное. Чтобы найти насколько изменилась энтропия при расширении газа в пустоту, нужно взять любой обратимый процесс, связывающий эти же начальное и конечное состояния и вычислить изменение в этом обратимом процессе. Так, в этом случае можно взять изотермическое расширение газа от V_1 до V_2 . Для такого процесса необходимо, чтобы окружающая среда поставляла в газ нужное количество тепла dQ для сохранения постоянной температуры. Тогда получаем следующее изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (3.2.16)$$

Для изотермического процесса в идеальном газе имеем $dE = 0$, $dQ = pdV$. Кроме того, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V}$, получаем изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.2.17)$$

Сравним с адиабатическим процессом расширения газа от V_1 до V_2 . При этом $dQ = 0$ и $dS = \frac{dQ}{T} = 0$. Энтропия растет с увеличением объема, но падает с уменьшением температуры, т.к. газ совершает работу.

Итак, получаем следующее соотношение:

$$dQ \leq TdS \quad (3.2.18)$$

Равенство в этом уравнении относится к равновесным процессам, неравенство справедливо для любого необратимого процесса, в ходе которого тело не находится в равновесии.

Если мы совершаем круговой процесс и возвращаемся в то же самое состояние, то полное изменение энтропии равно 0 (энтропия – функция состояния). Тогда, исходя из (3.2.18), получаем для кругового процесса:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.2.19)$$

Это неравенство носит название неравенства Клаузиуса.