

# *Термодинамика*

*§1. Термодинамическая система.*

*Термодинамическое равновесие.*

*Равновесные процессы*

*§2. Первое начало термодинамики.*

*Внутренняя энергия, работа, теплота*

**(Общая) термодинамика** – наука о наиболее общих свойствах *макроскопических* систем и происходящих в них независимо от *микроскопических* характеристик системы процессах: *природы* частиц, образующих систему, и *типов взаимодействия* между ними

Это наука об энергии, о формах ее перехода от одной системы к другой и преобразовании ее в физических, химических, биологических и других процессах

**Термодинамический подход** – это феноменологический подход:

---

Основная идея: *система многих частиц должна подчиняться неким общим принципам (напр., закон сохранения энергии), называемым началами (законами) термодинамики. Макроскопическое состояние системы описывается усредненными макроскопическими параметрами, которые определяются экспериментально*

Матем. аппарат: *теория дифференциальных форм и уравнения в частных производных*

**Термодинамическая система** – система, состоящая из *столь* *большого* числа частиц (структурных элементов), что ее состояние можно описывать усредненными *макроскопическими параметрами*

**Изолированная**  
(замкнутая) **система** –

система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни энергией

**Адиабатная**  
(теплоизолированная или адиабатически изолированная) **система** –

система, не обменивающаяся теплотой и частицами с другими системами

**Закрытая система** –

система, не обменивающаяся веществом с другими системами

**Термодинамическое равновесие (равновесное состояние)** – состояние системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему (или между ее отдельными частями) *энергии, вещества, заряда, импульса* и т. п.

Свойства:

- состояние, при котором отсутствуют любые градиенты и связанные с ними потоки
- состояние, при котором система не может совершать работу
- независимость от пути, по которому система пришла в это состояние (в химических процессах – от пути превращения)

*Термодинамическое равновесие*

---

Условия:

- *равенство температур (термическое равновесие) во всех частях системы (нулевое начало термодинамики:  
*при термодинамическом равновесии все части системы будут иметь одинаковую температуру*)*
- *равенство давлений во всех частях объема системы (механическое равновесие)*
- *равенство химических потенциалов веществ во всей системе (в отсутствие силовых полей, явлений переноса (диффузии, направленного переноса импульса), фазовых переходов и химических реакций)*

**Процесс** – изменение состояния системы во времени

---

**Равновесный процесс** – непрерывная последовательность равновесных состояний системы  
Равновесный процесс может быть изображен на диаграмме в виде непрерывной кривой процесса

**Неравновесный процесс** – последовательность состояний системы, имеющая в числе промежуточных неравновесные состояния

*Процесс*

---

**Обратимый процесс** – процесс, для которого возможен обратный переход из конечного состояния в начальное через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе

**Необратимый процесс** – процесс, при котором обратный переход через те же промежуточные состояния невозможен

**Равновесные процессы** – обратимы,  
**неравновесные процессы** – необратимы

*Бесконечно медленный процесс не обязательно является равновесным и обратимым*

**Внутренняя энергия** – энергия, которая связана со всевозможными движениями частиц системы и их взаимодействиями *между собой*:

- **энергия хаотического теплового движения** – кинетическая энергия движения молекул, кинетическая энергия движения атомов в молекулах и потенциальная энергия их взаимодействия
- химическая энергия – энергию химических связей в молекулах и твердых телах
- энергия внутриядерного и внутриатомного взаимодействий  
(остаются неизменными, не учитываем)

Не относятся:

- энергия движения системы как единого целого
- потенциальная энергия системы во внешних полях (как целого, без изменения внутреннего состояния)

Элементарная механическая **работа** сил давления – работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема против сил внешнего давления:

$$\delta A = p dV$$

Работа – **функция процесса**  
(зависит от уравнения процесса)

$\delta A$  – (физически) бесконечно малая, *элементарная* работа

$$\int_1^2 \delta A \neq A_2 - A_1$$

$$\delta A = f_1 d\zeta_1 + f_2 d\zeta_2 + \dots = f_i d\zeta_i$$

$$\delta A = \varphi dq \quad \delta A = F dr$$

Внутренняя энергия – **функция состояния системы**

$dU$  – дифференциал

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

$\zeta_i$  – обобщенные координаты

$f_i$  – обобщенные силы

**Теплота** – энергия в форме молекулярного движения

---

Теплота – **функция процесса**

$\delta Q > 0$  – получено системой

$\delta Q$  – (физически) бесконечно малое количество теплоты

$\delta Q < 0$  – отдано системой

$$\int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1$$

$\delta Q = 0$  – теплообмен отсутствует  
(адиабатически изолированная система)

### *Теплота и работа:*

---

- являются формами, способами перехода энергии из одного вида в другой
- имеют физический смысл только во время протекания процесса; запаса теплоты и работы, т. е. их значений в состоянии равновесия, не существует
- работу можно полностью превратить в теплоту (изменение состояния только одного тела)
- полностью получаемую телом теплоту нельзя превратить в работу без изменения состояния других тел

Системе сообщается (забирается) энергия

- путем изменения ее макроскопических параметров (работа)
- без посредства изменения ее макроскопических параметров (теплота) (изменение макроскопических параметров есть следствие передачи теплоты)

*Первое начало термодинамики – закон сохранения энергии*

---

- *Существуют два способа изменения внутренней энергии системы – теплообмен (тепловое взаимодействие) и совершение системой работы (механическое взаимодействие)*

$$dU = -\delta A + \delta Q$$

*(уравнение энергетического баланса в закрытой системе)*

- *Работа, совершаемая системой, равна разности между количеством теплоты, сообщаемой системе, и изменением ее внутренней энергии:*

$$\delta A = \delta Q - dU$$

- *Количество тепла, сообщаемое системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами*

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$\delta Q = 0$$

$$\delta A > 0 \quad dU < 0$$

- Невозможность существования вечного двигателя первого рода  
(устройства, способного совершать работу без потребления энергии)

⇒ Внутренняя энергия изолированной системы не изменяется:

$$dU = 0 \quad U = const$$

⇒ Изменение внутренней энергии нельзя однозначно разделить на механический и тепловой вклады. Соотношение этих вкладов зависит от пути перехода, т. е. от функции процесса

⇒ Первое начало термодинамики

- не предсказывает направление развития процесса,
- указывает, как изменяются величины, если процесс происходит