

Όπως στην Κλασική Μηχανική η ενέργεια παίζει σημαντικό ρόλο στην μελέτη των διαφόρων φυσικών προβλημάτων, έτσι και στην θερμοδυναμική η έννοια της ενέργειας κατέχει μian σημαντική θέση. Αν U είναι η μέση τιμή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος, $U \equiv \langle E \rangle$, η οποία είναι μια καταστατική μεταβλητή, τότε ο **πρώτος θερμοδυναμικός νόμος** διατυπώνεται ως εξής: *Κάθε θερμοδυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται από μια καταστατική μεταβλητή U , που ονομάζεται εσωτερική ενέργεια του συστήματος, της οποίας η μεταβολή dU ισούται με το άθροισμα του στοιχειώδους ποσού θερμότητας $d'Q$ που παρέχεται στο σύστημα και του έργου $d'W$ που γίνεται πάνω το σύστημα, δηλ.,*

$$dU = d'Q + d'W \quad (1.6)$$

Η εσωτερική ενέργεια συνδέεται με τις τυχαίες κινήσεις των σωματιδίων του συστήματος και με τις παντός είδους αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων μεταξύ τους. Στην **εσωτερική ενέργεια** δεν περιλαμβάνεται η **κινητική ενέργεια** που οφείλεται στην κίνηση του Κέντρου Μάζας του συστήματος και η **δυναμική ενέργεια**.

Η ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Το σύστημα έχει καθορισμένη ενέργεια σε μια συγκεκριμένη κατάσταση, έτσι το διαφορικό dU στην (1.6) είναι τέλειο, δηλ., υπάρχει μια συνάρτηση U που χαρακτηρίζει το σύστημα, η δε διαφορά ενέργειας ($U_2 - U_1$) μεταξύ δύο καταστάσεων 1 και 2 εξαρτάται μόνο από τις εν λόγω καταστάσεις και όχι από την διεργασία μετάβασης του συστήματος από την κατάσταση 1 στην 2, γι' αυτό το dU στην (1.6) δεν έχει τόνο στο σύμβολο d , έτσι το διαφορικό dU παριστά την διαφορά ενέργειας δύο καταστάσεων που διαφέρουν απειροστά. Όμως τόσον η θερμότητα όσον και το έργο εξαρτώνται από την διεργασία μετάβασης από την μία κατάσταση στην άλλη, που καταδεικνύεται με τον τόνο στο σύμβολο d . Ο διαχωρισμός της εσωτερικής ενέργειας σε θερμότητα και έργο αναφέρεται μόνον στον τρόπο εναλλαγής της ενέργειας του συστήματος με τον περιβάλλον του. Αν το θεωρούμενο σύστημα είναι ρευστό σταθερής μάζας, τότε οι κατάλληλες μεταβλητές που το περιγράφουν είναι η τριάδα (p, V, T) , από τις οποίες σαν ανεξάρτητες εκλέγονται οι (V, T) οπότε η ενέργεια είναι της μορφής $U = U(T, V)$ και το διαφορικό της είναι,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.7)$$

το δε παραγόμενο έργο είναι το $d'W = -pdV$ οπότε η (1.6) γράφεται,

$$dU = d'Q - pdV \quad (1.8\alpha)$$

$$\text{ή} \quad d'Q = dU + pdV \quad (1.8\beta)$$

Με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο είναι στενά συνδεδεμένη η **θερμοχωρητικότητα C** ,

$$C = \frac{d'Q}{dT} \quad (1.9\alpha)$$

η οποία διακρίνεται ανάλογα με την διεργασία που ακολουθείται, σε **θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο** και **υπό σταθερά πίεση**, αντιστοίχως,

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V \quad (1.9\beta)$$

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p \quad (1.9\gamma)$$

Από τον ορισμό της η *θερμοχωρητικότητα* (1.9α) είναι το ποσό της θερμότητας που δίδεται σε ένα σύστημα ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά ένα βαθμό, εξαρτάται δε από την θερμοκρασία T του συστήματος. Επί πλέον δε, αυτή εξαρτάται από την ακολουθούμενη διεργασία κατά την διάρκεια της οποίας εισρέει στο σύστημα η θερμότητα, αν είναι ισόχωρος (1.9β) ή ισοβαρής (1.9γ).

Στην διεργασία με σταθερό όγκο, $dV=0$, για ένα ρευστό σύστημα από την σχέση (1.8β) προκύπτει ότι $dU = d'Q$, οπότε η (1.9β) γράφεται,

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (1.10)$$

Για την C_p , η εύρεση μιας απλούστερης σχέσης γίνεται με αλλαγή των βαθμών ελευθερίας από (V, T) στο (p, T) , οπότε τα διαφορικά dU και dV πρέπει να εκφραστούν συναρτήσει των διαφορικών dT και dp ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.11\alpha)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.11\beta)$$

οπότε η (1.8β) γράφεται,

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (1.12)$$

η δε θερμοχωρητικότητα C_p (1.9γ) γράφεται ($dp=0$),

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.13\alpha)$$

ή

$$C_p = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.13\beta)$$

και το μέγεθος $H \equiv U + pV$ ονομάζεται **ενθαλπία**. Οι σχέσεις (1.10) και (1.13β) είναι δύο άλλες μορφές των ορισμών (1.9) των θερμοχωρητικοτήτων για τις συγκεκριμένες διεργασίες. Η (1.8β), λόγω της (1.7) γράφεται,

$$\begin{aligned} d'Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \\ &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \end{aligned} \quad (1.14\alpha)$$

η οποία για $dp = 0$,

$$(d'Q)_p = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.14\beta)$$

οπότε η (1.9γ) θα γίνει

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.15)$$

Στο εργαστήριο είναι ευκολότερο να κρατηθεί το σύστημα υπό σταθερή πίεση παρά υπό σταθερό όγκο, έτσι η C_p είναι ευκολότερο να μετρηθεί από την C_V , ενώ στους θεωρητικούς υπολογισμούς συμβαίνει το αντίθετο, η δε (1.15) χρησιμεύει για την σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων.