

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ. ПЕРШЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ ГАЗІВ

Термодинамічний процес. Означення. Рівновагові і нерівновагові термодинамічні процеси. Оборотній і необоротній термодинамічні процеси. Ознаки оборотності термодинамічних процесів. Зовнішня і внутрішня оборотності. Класифікація термодинамічних процесів. Коловий процес (цикл). Види термодинамічних процесів. Політропний процес як узагальнений. Ізобарний, ізохорний, ізотермний, адіабатний процеси як частинні випадки політропного процесу. Оборотній і необоротній ізентропні процеси. Узагальнений характер політропного процесу. Показник політропи. Графічне зображення політропних процесів в p - v і T - S координатах.

Параметри термодинамічних процесів. Робота як форма енергії. Означення і розмірність. Термодинамічна робота. Знак величини термодинамічної роботи. Корисна робота. Теоретична робота. Ефективна робота. Робота переміщення. Геометричні образи термодинамічної роботи і роботи переміщення.

Тепло як форма енергії. Основні означення. Графічне визначення тепла. Знак величини тепла. Загальні зауваги до тепла і роботи.

Нульове начало термодинаміки.

Перше начало термодинаміки. Формулювання першого начала. Формулювання першого начала термодинаміки для ізольованої і неізольованої систем. Перша і друга диференціальні та інтегральні форми запису першого начала термодинаміки.

Рівняння термодинамічного стану ідеальних газів. Рівняння термодинамічного стану Карно-Клапейрона ідеального газу. Розмірність і фізичний смисл питомої та універсальної газових сталих.

Рівняння термодинамічного стану реальних газів. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Рівняння Вукаловича-Новікова. Рівняння Бітті-Бриджмена.

3.1. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ

3.1.1. Термодинамічний процес

3.1.1.1. Загальні означення

1. Будь-яка зміна термодинамічного стану системи, що відбувається під впливом енергообміну із зовнішнім середовищем називається *термодинамічним процесом*. Він може протікати в прямому і зворотньому напрямках.

2. Термодинамічний процес називають *рівноваговим*, якщо він проходить через рівновагові проміжні стани як нескінченно сповільнений. Рівновагові процеси можна здійснити при нескінченно повільній зміні зовнішніх умов або коли зміна параметрів системи нескінченно мала порівняно із значенням цих параметрів. В іншому випадку процес є нерівноваговим.

3. Термодинаміка розглядає в основному рівноваговий стан і рівновагові процеси. Для термодинаміки характерна ідеалізація термодинамічних процесів і систем, бо реальні процеси і системи нерівновагові. Для вирішення низки завдань вивчають нерівновагові процеси. Нерівноваговість реальних процесів визначається насамперед тим, що під впливом зовнішніх умов вони протікають з кінцевими швидкостями і в тілі не встигає наступити рівноваговий стан як змінюються зовнішні умови. Якщо процес проходить через нерівновагові проміжні стани, тобто змінюються зовнішні параметри до того як параметри системи вирівнялися із зовнішніми, процес *нерівноваговий*.

4. Оборотнім термодинамічним процесом називають термодинамічний процес, який допускає можливість його перебігу в протилежному (зворотньому) напрямі так, що, коли настане обернення у початковий стан, вся система не матиме залишкових змін. Ведеться мова про можливість, а не обов'язкову реалізацію.

5. Якщо система не може повернутися у початковий стан, тобто в наслідок протікання процесу в прямому і зворотньому напрямках у системі і в зовнішньому середовищі відбуваються залишкові зміни, то процес називається *необоротнім*.

6. У природі відбуваються виключно термодинамічно необоротні процеси, бо всі реальні зміни протікають у часі (тобто з кінцевою швидкістю) при кінцевих різницях між силами, які діють на систему і тими, що їм протидіють, і супроводжуються різними втратами, які пов'язані із внутрішнім і зовнішнім тертям, теплопередачею, дифузією, випромінюванням, електропровідністю, фазовими перетвореннями, хемічними реакціями, завихреннями тощо.

7. Поняття термодинамічної оборотності і необоротності не співпадає з відповідною оборотністю і необоротністю хемічної реакції, бо термін «оборотній» часто застосовується до будь-якої хемічної реакції, яка може здійснюватися як у прямому, так і у зворотньому напрямку, навіть коли повернення системи до вихідного стану було пов'язане з тими чи іншими змінами в системі та зовнішньому середовищі.

8. Ознаки оборотності процесів:

- 1) зовнішня оборотність** – теплова і механічна рівновага між робочим тілом (системою) і зовнішнім середовищем. Умовою теплової рівноваги є рівність температури між робочим тілом і джерелами тепла в кожний даний момент перебігу процесу. Умовою механічної рівноваги вважають рівність тисків робочого тіла і зовнішнього середовища, що на нього діє;
- 2) внутрішня оборотність** – рівноваговість перебігу процесу і відсутність односторонньо напрямлених явищ (тертя, дифузія, теплопередача, випромінювання, електропровідність, фазові переходи, залишкові хемічні зміни, завихрення, тощо).

9. Класифікація термодинамічних процесів за умов оборотності:

- 1) процеси оборотні, що задовільняють умовам зовнішньої і внутрішньої оборотности ;
- 2) процеси зовнішньо необоротні;
- 3) процеси внутрішньо необоротні;
- 4) процеси внутрішньо і зовнішньо необоротні.

10. Класична термодинаміка ґрунтується на ідеї рівноваги в ізольованих системах на відміну від термодинаміки необоротних процесів. Вживати терміни «оборотній» і «необоротній» процес можливо лише в тих випадках, коли розглядаємо ізольовану систему. У відношенні до неізольованих (відкритих) систем виважено застосовувати терміни «рівноваговий» і «нерівноваговий». Але, виходячи з того, що достатньою умовою оборотности процесу є його рівноваговість, то можна до рівновагових процесів застосовувати терміни оборотности. Певно, що необоротні не тільки нерівновагові, але й псевдорівновагові процеси, при яких система, проходячи через рівновагові стани, не звершує максимальної роботи.

11. Коловим (круговим) процесом або циклом називається термодинамічний процес, в якому стала кількість робочого тіла, зазнавши кілька змін, повертається до початкового стану. У циклі (з нагрівачем, холодником і робочим тілом) робоче тіло спочатку звершує роботу, а потім повертається у вихідне положення, використовуючи для цього частину звершеної роботи.

У круговому процесі зміна будь-якої функції стану дорівнює нулю, наприклад зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta u = u_1 - u_1 = \int_1^1 du = 0.$$

3.1.1.2. Види термодинамічних процесів

1. Політропним процесом називають такий термодинамічний процес, закономірностями якого узагальнюється велика група окремих термодинамічних змін стану робочих тіл (існують процеси, що не є політропними). Найпростіша теорія цих процесів стосується термодинамічних змін стану ідеальних газів.

2. Під політропним процесом розуміють такий термодинамічний процес ідеального газу, який описується рівнянням:

$$pv^n = \text{const}, \quad (3.1)$$

де **n** – стала величина – показник політропи, значення якої визначає особливості даного процесу: $-\infty < n < +\infty$.

Частинні випадки політропних процесів:

- а) $n = 0$ $pv^0 = \text{const}$, $p = \text{const}$, $v/T = \text{const}$ – ізобарний процес;
- б) $n = 1$ $pv^1 = \text{const}$, $pv = \text{const}$, $T = \text{const}$ – ізотермний процес;
- в) $n = k$ (де k – показник адіабати) $pv^k = \text{const}$ – адіабатний процес, коли ззовні не підводиться тепло Q або не відводиться від системи $Q = 0$:

- $p v^k = \text{const}$;
- $p v = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{v} \Rightarrow \frac{RT}{v} \cdot v^k = \text{const}, T v^{k-1} = \text{const}''$;
- $p v = RT \Rightarrow v = \frac{RT}{p} \rightarrow p v^k = \text{const}: p \left(\frac{RT}{p} \right)^k = \text{const} \rightarrow$
 $\sqrt[k]{p \left(\frac{RT}{p} \right)^k} = p^{1/k} \cdot \frac{RT}{p} = \text{const}^*, \quad T p^{1/k-1} = \text{const}''', k = C_p / C_v,$

де C_p – ізобарна теплоємність; C_v – ізохорна теплоємність.

Сумарне тепло складається із зовнішнього тепла Q і внутрішнього $Q_{\text{вн}}$:

$$Q_{\Sigma} = Q + Q_{\text{вн}} \quad (3.2)$$

- Якщо $Q = 0, Q_{\text{вн}} = 0$, то $Q_{\Sigma} = 0$ і при цьому $S = \text{const}$, то такий адіабатний процес називають **оборотнім** і, разом з тим, **оборотнім ізоентропним**.

- Якщо $Q = 0, Q_{\text{вн}} \neq 0$, то $Q_{\Sigma} \neq 0$ і при цьому $S \neq \text{const}$, то такий адіабатний процес носить назву **необоротнього**.

г) Якщо $n \rightarrow \pm \infty \quad \sqrt[n]{p v^n} = \sqrt[n]{\text{const}}, p^{1/n} v = \text{const}'$;

$\frac{1}{n} \rightarrow 0 \quad p^0 v = v = \text{const}, \frac{p}{T} = \text{const}$ – ізохорний процес.

г) Якщо $u = \text{const}$, то процес **ізодинамічний**; для ідеального газу ізодинамічний процес є оборотнім і, разом з тим, **оборотнім ізотермним** тому, що для ідеального газу $u = u_K(T)$.

д) Якщо $h = \text{const}$, то процес **ізоентальпний**; для ідеального газу ізоентальпний процес є оборотнім і, разом з тим, **оборотнім ізотермним** тому, що для ідеального газу $h = h_K(T)$.

е) Для проміжних процесів показник політропи може набирати будь-яких значень в межах $(-\infty, \infty)$.

Таким чином, політропний процес є узагальненим, а перераховані вище процеси є його частинними випадками.

3. Показник політропи має певний енергетичний смисл: продиференціюємо рівняння $p v^n = \text{const}$, отримаємо

$$p n v^{n-1} dv + v^n dp = 0; v^{n-1} (n p dv + v dp) = 0, \text{ звідки}$$

$$n p dv + v dp = 0.$$

Звідки

$$n = - \frac{v dp}{p dv} = \frac{\delta l_n}{\delta l}, \quad (3.3)$$

тобто величина показника політропи виражає собою відношення корисної роботи (роботи переміщення) до термодинамічної роботи в даному процесі.

4. Графічне зображення політропних процесів

Крива політропного процесу на $p-v$, $T-S$, ... діаграмах тощо називається **політропою**.

Хід кривих політропних процесів показаний на $p-v$ – (рис.3.1) та $T-S$ – (рис. 3.2) діаграмах.

Криві політропних процесів на діаграмі $p-v$ поділяються на групи гіпербол (при $n > 0$) і парабол (при $n < 0$).

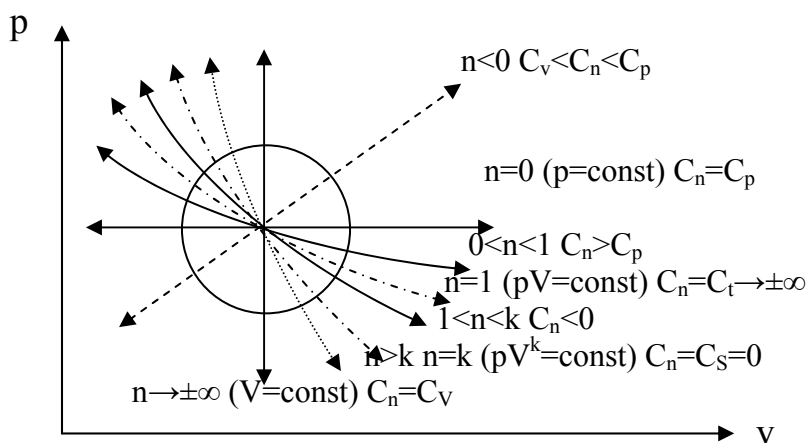


Рис. 3.1. Графічне зображення політропних процесів на $p-v$ діаграмі

Тут $tg\psi = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_n = n \frac{p}{v}$ і $tg\psi = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_n = \frac{T}{C_n}$ – політропа на $T-S$ діаграмі

тим крутіша, чим менша теплоємність у даному політропному процесі.

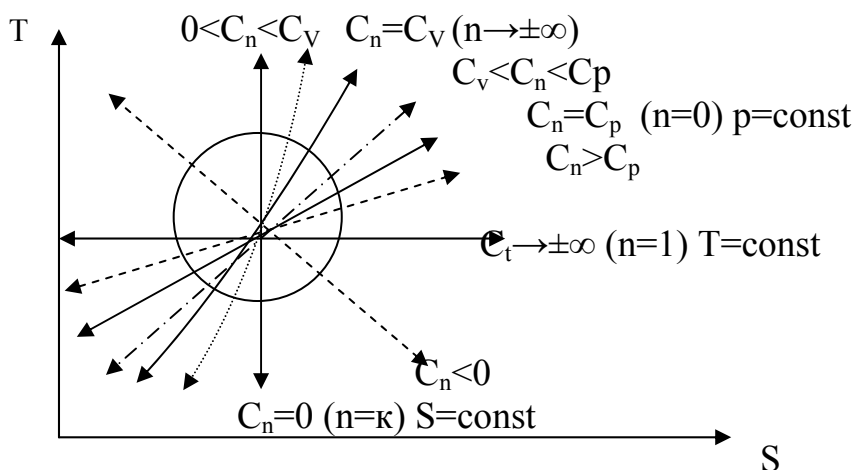


Рис. 3.2. Політропи на $T-S$ діаграмі (де C_j – теплоємність)

3.1.2. Параметри термодинамічних процесів

3.1.2.1. Робота як форма енергії

1. Основними характеристиками (параметрами) термодинамічних процесів є кількість роботи і тепла. Ці величини виражають кількісну міру енергетичної (відповідно механічної і термічної) взаємодії робочого тіла із зовнішнім середовищем.

Кількісну міру енергії взаємодії dE будь-якої форми руху можна визначити як добуток фактора інтенсивності на фактор екстенсивності (ємності), тобто через характерні первинні параметри таким чином:

$$dE = ydx, \quad (3.4)$$

де dx – зміна параметру x є ознакою наявності даної форми руху і зв'язана з проявом взаємодії даного виду між тілом і зовнішнім середовищем; фактор екстенсивності (розсіювання) даного виду взаємодії; координата стану (якщо величина x не змінюється ($dx=0$), то й немає і даного виду взаємодії між тілом і зовнішнім середовищем);

y – рушійна сила процесів взаємодії; рівність цієї величини для тіла і зовнішнього середовища є ознакою рівноваги між ними; якщо немає рівноваги (нерівновагові процеси), то різниця y характеризує напруженість процесу; фактор інтенсивності (підсилення) даного виду взаємодії робочого тіла і середовища; потенціал стану.

2. Робота. Означення і розмірність

Кількість роботи в термодинамічному процесі є мірою механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем.

Найпростіший випадок обчислення роботи стосується рівновагових процесів, коли робоче тіло ззовні зазнає на поверхні, що його обмежує, рівномірного й нормально напрямленого тиску, який дорівнює тискові тіла, при чому не виконується робота на подолання процесів завихрення, удару, тертя,...: $l_r=0$. Робота процесу в цих умовах називається **термодинамічною**.

Позначення роботи:

$$L \text{ [Дж]}.$$

питома робота:

$$\text{масова } l = \frac{L}{m} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right]; \quad (3.5)$$

$$\text{об'ємна } l' = \frac{L}{V} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right]; \quad (3.6)$$

(якщо об'єм зведений до н.ф.у., то $l' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^3} \right]$);

$$\text{мольна } l_\mu = \frac{L}{n} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]. \quad \dots \quad (3.7)$$

Розрахункова формула термодинамічної роботи:

$$\delta L = p dV; \quad (3.8)$$

питомої роботи:

$$\delta l = p dv. \quad (3.9)$$

де δL , δl – елементарна кількість роботи, яка виконується при нескінченно малій зміні об'єму. L не є параметром стану, а є функцією процесу, залежить від шляху процесу, від виду термодинамічного процесу, міра механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем.

Тіло не володіє енергією у формі роботи як до, так і після процесу. Є термодинамічний процес – є виконання роботи тілом або над тілом; в середині тіла не існує величини, яку можна було б назвати роботою тіла. L , l – енергія механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем;

p – абсолютний тиск; термодинамічний параметр стану, рушійна сила, потенціал процесу механічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем; фактор інтенсивности (підсилення) цього процесу;

dV – зміна об'єму, координата стану, фактор екстенсивности (розсіяння) механічної взаємодії, яка має смисл механічного заряду.

Графічне зображення термодинамічної роботи показано на рис.3.3.

3. Для кінцевого процесу повна (сумарна) робота:

$$L_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (3.10)$$

питома робота

$$l_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad (3.11)$$

де x – вид (хід, шлях) процесу, а $1 \rightarrow 2$ – перехід системи від 1 до 2 стану, процес від 1 до 2 точки.

Для використання рівнянь (3.10, 3.11) необхідно знати залежність $\phi(p, V)=0$, а тому ці рівняння мають смисл для внутрішньооборотних рівновагових процесів, тобто треба знати $p=f(v)$, але $p=p(v, T)$. А як змінюється температура – залежить від характеру процесу. Інакше кажучи,

сам по собі інтеграл $\int_1^2 p dv$ ще не має сенсу, слід визначити, який

термодинамічний процес розглядається.

Так, для ідеального газу термодинамічна робота дорівнює:

при $T=\text{const}$

$$L_{t,1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (3.12)$$

при $p=\text{const}$

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1); \quad (3.13)$$

або

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} R dT = R(T_2 - T_1); \quad (3.14)$$

при $V = \text{const}$

$$L_{V,1 \rightarrow 2} = 0. \quad (3.15)$$

Як бачимо за (3.12-)-(3.13) результати цілком різні.

Для кругового процесу

$$l_0 = \oint p dV \neq 0. \quad (3.16)$$

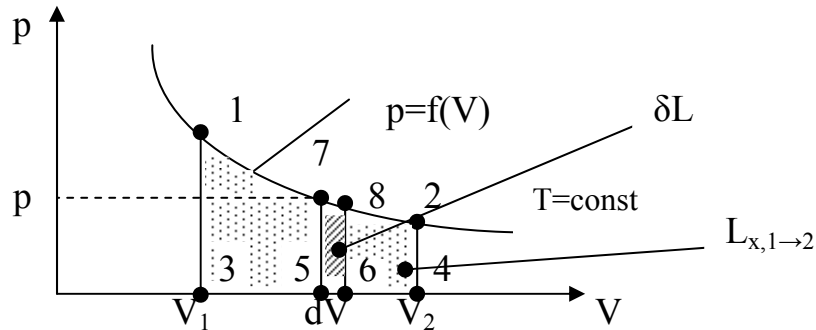


Рис. 3.3. Графічне зображення термодинамічної роботи в p-V-координатах

4. Знак величини термодинамічної роботи визначається зміною об'єму:

$$p \geq 0 \begin{cases} dV > 0 \text{ (робота розширення)} \Rightarrow L > 0; \\ dV < 0 \text{ (робота стиску)} \Rightarrow L < 0. \end{cases}$$

Не вся термодинамічна робота може бути використана – частина її витрачається на витіснення газу, рідини або твердого тіла. Тоді можна вести мову про **корисну** роботу, яка дорівнює термодинамічній роботі за вирахуванням роботи витіснення:

$$\delta l_k = \delta l - \delta l_e$$

$$l_{K,x,1 \rightarrow 2} = l_{x,1 \rightarrow 2} - l_{e,x,1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV - (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (3.17)$$

$$p dV = d(pV) - V dp, \quad \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_1^2 d(pV) - \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (3.18)$$

$$l_{K,x,1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV - (p_2 V_2 - p_1 V_1) = - \int_{p_1}^{p_2} V dp. \quad (3.19)$$

5. Термодинамічна робота (l ; $l_r = 0$) називається в зразкових процесах **теоретичною роботою**.

6. Робота в дійсних процесах – називається **ефективною роботою**, коли враховується робота по подоланню опорів тертя, дифузії, завихрення, в'язкості, теплопровідності, Джоулевого тепла, тепла фазових переходів і хемічних реакцій, тепла за рахунок проходження електричного струму

тощо. $l_r > 0$, бо l_r належить до односторонньо напрямлених процесів і впливів і може змінювати знак:

$$\delta l_{\text{еф}} = \delta l - \delta l_r = p dv - l_r. \quad (3.20)$$

7. Робота переміщення, коли робоче тіло перетікає з ємності одного тиску (p_1) до ємності іншого тиску (p_2), то ці процеси супроводжуються енергообміном між робочим тілом і зовнішнім середовищем, а робота при цьому носить назву «робота переміщення l_n » :

$$L_n = - \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad \text{або} \quad l_n = - \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (3.21)$$

8. Геометричний образ роботи переміщення показаний на рис. 3.4.

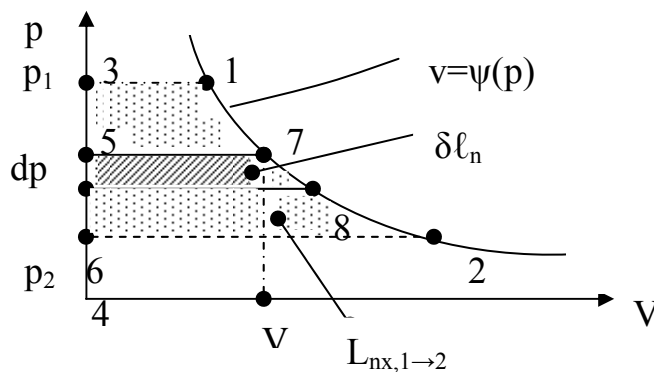


Рис. 3.4. Геометричний образ роботи переміщення

Знак роботи переміщення визначається характером зміни тиску в процесі переходу. Робота $l_n > 0$ додатна при переході робочого тіла в ємність зниженого тиску ($dp < 0$) і від'ємна $l_n < 0$ при переході робочого тіла в ємність підвищеного тиску ($dp > 0$).

Робота переміщення дорівнює термодинамічній роботі за вирахуванням зміни потенціальної енергії тиску ($p_2 v_2 - p_1 v_1$):

$$\delta l_n = -v dp = p dv - d(pv) = \delta l - d(pv). \quad (3.22)$$

Якщо $\delta l = 0$, то $\delta l_n = -d(pv)$ дорівнює $d(pv)$ – енергетичному запасові робочого тіла.

3.1.2.2. Тепло як форма енергії

Позначення **тепла** Q [Дж], питомого тепла:

$$\text{масове} \quad q = \frac{Q}{m} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right], \quad (3.23)$$

$$\text{об'ємне} \quad q' = \frac{Q}{V} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right] \quad (\text{якщо об'єм зведений до н.ф.у., то } q' \left[\frac{\text{Дж}}{\text{нм}^3} \right]), \quad (3.24)$$

$$\text{мольне} \quad q_\mu = \frac{Q}{n} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]. \quad (3.25)$$

1. Кількість тепла в термодинамічному процесі є **мірою** термічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем

- Розрахункова формула тепла $\delta Q = TdS$; (3.26)

питомого тепла $\delta q = Tds$. (3.27)

T – температурна функція стану; рушійна сила процесу термічної взаємодії, що визначає його напрямок; фактор інтенсивності (підсилення) термічної взаємодії між тілами системи; потенціал стану;

S – термічна координата стану – ентропія, яка має тут смисл термічного заряду; фактор екстенсивності (розсіювання) термічної взаємодії;

δQ , δq – елементарна кількість тепла, яка передається при нескінченно малій зміні ентропії, **Q** – *не є параметром стану*, а є функцією процесу; залежить від шляху, виду процесу.

Тіло не володіє енергією у формі тепла як до, так і після процесу. Є термодинамічний процес, є смисл говорити про передачу енергії у формі тепла. Не існує величини, яку можна назвати теплотою тіла. **Q, q** – енергія термічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем.

Для кінцевого процесу сумарне тепло:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q = TdS &\Rightarrow Q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} TdS, \\ \text{питоме тепло } \delta q = Tds &\Rightarrow q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} Tds, \end{aligned} \right\} \quad (3.28)$$

де **x** – вид (хід, шлях) процесу.

- Для використання цього рівняння треба знати залежність $\phi(T, S) = 0$, а тому це рівняння має смисл лише для внутрішньооборотних (рівновагових) процесів, якщо тільки зміна T описує зміну температурного стану робочого тіла.

- Для кругового процесу

$$q = \oint Tds \neq 0. \quad (3.29)$$

2. Знак величини тепла залежить від зміни ентропії:

$$T \geq 0 \left\{ \begin{aligned} dS > 0 &\Rightarrow \delta q > 0 \text{ – процес збільшення ентропії відповідає підведенню} \\ &\text{тепла до робочого тіла від зовнішнього середовища} \\ &\text{(кількість тепла позитивна);} \\ dS < 0 &\Rightarrow \delta q < 0 \text{ – процес зменшення ентропії відповідає відведенню} \\ &\text{тепла від робочого тіла до зовнішнього середовища} \\ &\text{(кількість тепла вважається від'ємною).} \end{aligned} \right.$$

Графічне означення тепла в T-S координатах показане на рис. 3.5.

3. Тепло – це кількість енергії, що отримує або віддає термодинамічна система (робоче тіло) при теплообміні. Поруч з роботою кількість тепла є **мірою** зміни внутрішньої енергії системи.

4. На відміну від U (однозначної функції параметрів стану) кількість тепла Q, що є лише однією із складових повної зміни U у фізичному процесі, не може бути представлена у вигляді різниці значень будь-якої функції параметрів стану. Тому, елементарна кількість тепла, яке

Для ізольованої термодинамічної системи, яка знаходиться в рівноваговому стані, температура всіх її частин однакова. Якщо ізольована система знаходиться у нерівноваговому стані, температура її частин різна, але з часом енергія у формі тепла або у інших формах самочинно переходить від більш нагрітих частин системи до менш нагрітих, і цей процес продовжується до тих пір, поки не настане теплова рівновага, тобто поки не вирівняються температури всіх її частин.

3.2.2. Перше начало термодинаміки і форми запису

3.2.2.1. Формулювання першого начала

Енергетична еквівалентність тепла і роботи доведена дослідним шляхом Юліусом Робертом Майером (1842р.) і Джеймсом Джоулем (1843-1850рр.). Перше начало термодинаміки вперше сформульовано Саді Карно (1824р.), а потім в достатньо явній формі Германом Гельмгольцем (1847р.).

Перше начало термодинаміки є однією з окремих форм виразу фундаментального закону Природи збереження і перетворення енергії, який носить узагальнений характер, що прикладений до теплових явищ. Тому формулювання цього закону є, разом з тим, і формулюванням першого начала термодинаміки:

1. Енергія не створюється і не зникає, але має безмежну здатність перетворюватися з однієї форми в іншу в різних фізичних і хемічних процесах. Якщо певна кількість енергії зменшиться в одній системі, то на таку ж кількість її збільшиться в іншій системі.
2. Для ізольованої термодинамічної системи, яка знаходиться у рівновазі, повна її енергія є величина стала при будь-яких процесах, що відбуваються в системі:

$$E = \text{const.} \quad (3.32)$$

3. Для кінцевого процесу в ізольованій системі повна енергія початкового стану дорівнює повній енергії кінцевого стану:

$$E_1 = E_2 \quad (3.33)$$

$$E_2 - E_1 = 0 \quad (3.34)$$

4. Якщо система замкнена у непрониклу адіабатну оболонку і переходить із стану термодинамічної рівноваги, що визначається параметрами p_1, v_1, \dots , у новий стан рівноваги з параметрами p_2, v_2, \dots , то робота, що виконана при цьому, завжди є однаковою – вона не залежить від шляху переходу, а лише від початкового і кінцевого станів.

У замкнутій системі робота L виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи:

$$\delta L = - dU; \quad (3.35)$$

$$L_{g,1 \rightarrow 2} = U_1 - U_2. \quad (3.36)$$

5. Якщо система при термодинамічному процесі повернеться у початковий стан (початковий і кінцевий стани однакові), то робота циклу буде дорівнювати нулю:

$$\oint \delta L = -\oint dU \quad (3.37)$$

$$L_0 = U_1 - U_1 = 0 \quad (3.38)$$

6. Інакше кажучи, неможливо одержати відмінну від нуля роботу, не змінюючи стан робочого тіла, бо ніякими перетвореннями енергії неможливо збільшити її загальну кількість.

7. Якщо система не є ізольованою, то, внаслідок енергетичної взаємодії із зовнішнім середовищем, повна енергія кінцевого стану E_2 дорівнює повній енергії початкового стану E_1 плюс сума всіх енергій $\sum_{i=1}^n \Delta E_i$, що система отримала внаслідок взаємодії із зовнішнім середовищем:

$$E_2 = E_1 + \sum_{i=1}^n \Delta E_i, \quad (3.39)$$

тобто, зміна повної енергії системи внаслідок взаємодії:

$$E_2 - E_1 = \sum_{i=1}^n \Delta E_i. \quad (3.40)$$

Сума енергетичних взаємодій складається з:

$$\sum_{i=1}^n \Delta E_i = \Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U, \quad (3.41)$$

де ΔE_k – додаток енергії до системи від кінетичної енергії тіла в цілому;

ΔE_p – додаток до системи від потенціальної енергії положення тіла в цілому в силовому полі;

ΔU – зміна внутрішньої енергії системи.

Нехай $\Delta E_k = \Delta E_p = 0$, тоді приріст внутрішньої енергії відкритої системи і незамкнутого циклу, коли система не вертається у вихідний стан, можлива за рахунок двох форм енергії-роботи L і тепла Q . Тоді (3.41) запишемо так:

$$E_2 - E_1 = \Delta U = \Delta Q - \Delta L. \quad (3.42)$$

Для відкритої системи різниця між ΔQ і ΔL не дорівнює нулю і не залежить від шляху переходу між двома станами. Тоді перше начало сформулюємо так: приріст внутрішньої енергії системи, що взаємодіє із зовнішнім середовищем, дорівнює алгебраїчній сумі тепла і роботи.

8. У загальному випадку перехід системи з одного стану в інший пов'язаний з тим, що системі передається певна кількість тепла ΔQ і звершується системою робота ΔL над зовнішніми тілами.

У термодинамічному процесі кількість тепла дорівнює зміні внутрішньої енергії, доданій до зовнішньої (термодинамічної) роботи:

$$\Delta Q = \Delta L + \Delta U, \quad (3.43)$$

або в диференціальній формі:

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (3.44)$$

Вираз (3.44) носить назву загальної форми запису першого начала термодинаміки. Для питомих величин (наприклад, масових)

$$\delta q = du + \delta \ell \quad (3.45)$$

Для кінцевого оборотнього процесу 1→2

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 \delta u + \int_1^2 \delta \ell; \quad (3.46)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \ell_{x,1 \rightarrow 2} \quad (3.47)$$

де x – вид процесу.

Для циклу: $\oint \delta q = \oint \delta \ell + \oint du \quad (3.48)$

$$q_0 = \ell_0, \quad (3.49)$$

де q_0, ℓ_0 – тепло і робота циклу, а приріст внутрішньої енергії

$$\oint du = 0 \quad (3.50)$$

Для реальних (необоротніх) процесів:

$$q_0 > \ell_0. \quad (3.51)$$

Так як

$$\delta L = p dV, \quad (3.52)$$

$$\delta \ell = p dv, \quad (3.53)$$

то запис (3.44) і (3.45) у формі

$$\delta Q = dU + p dV; \quad (3.54)$$

$$\delta q = du + p dv. \quad (3.55)$$

носить назву першої диференціальної форми запису першого начала термодинаміки, яка має відповідну першу інтегральну форму запису для даного кінцевого процесу:

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 du + \int_{v_1}^{v_2} p dv; \quad (3.56)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (3.57)$$

Введемо другу характеристичну функцію стану – ентальпію H, h :

$$H = U + pV; \quad (3.58)$$

$$h = u + pv. \quad (3.59)$$

Після диференціювання (3.59), будемо мати

$$dh = du + p dv + v dp. \quad (3.60)$$

Звідки

$$du = dh - p dv - v dp. \quad (3.61)$$

Рівняння (3.61) підставимо у (3.55), отримаємо:

$$\delta q = dh - v dp. \quad (3.62)$$

Таким же чином отримаємо:

$$\delta Q = dH - V dp. \quad (3.63)$$

Рівняння (3.62) і (3.63) носять назву другої диференціальної форми запису першого начала термодинаміки, яка має відповідну другу інтегральну форму запису першого начала термодинаміки для даного кінцевого процесу:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (3.64)$$

3.3. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ ГАЗІВ

3.3.1. Рівняння термодинамічного стану ідеальних газів

Окрім рівнянь Бойля-Маріюта, Гей-Люссака термодинамічний стан ідеального газу дає опис рівняння Карно-Клапейрона:

$$\text{для } m=1\text{кг} \quad pv=RT; \quad (3.65)$$

$$\text{для } m \text{ кг} \quad pV=mRT, \quad (3.66)$$

де m – маса газу;

R – питома газова стала, яка за (3.66) має розмірність:

$$R = \frac{pV}{mT} = \frac{\left[\frac{H}{M^2} \right] [M^3]}{[кг] \cdot [K]} = \frac{[H \cdot m]}{[кг] \cdot [K]} = \left[\frac{Дж}{кг \cdot K} \right]. \quad (3.67)$$

Фізичний смисл питомої газової сталої визначається, якщо при $p=\text{const}$ (ізобарний процес), $m=\text{const}$ продиференціювати (3.66):

$$pdV=mRdT, \quad (3.68)$$

звідки

$$R = \frac{pdV}{mdT}.$$

Прийнявши, що $m=1\text{кг}$, а $dT=1\text{К}$, будемо мати, що чисельник (3.68) чисельно дорівнює роботі ізобарного процесу і $R \equiv \delta L_p$.

Якщо мольна маса $\mu = \frac{m}{n}$, де n – число молей ідеального газу, то (3.66) буде мати вигляд:

$$pV=\mu nRT. \quad (3.69)$$

$$\text{Звідки} \quad p \frac{V}{n} = (\mu R)T \quad (3.70)$$

$$\text{і далі} \quad pV_\mu = R_\mu T, \quad (3.71)$$

де $V_\mu = \frac{V}{n}$ – мольний об'єм [$\text{м}^3/\text{моль}$];

R_μ – універсальна газова стала $\left[\frac{Дж}{\text{моль} \cdot K} \right]$, яка має фізичний смисл ізобарної роботи $dV_\mu=1$ моля ідеального газу при зміні його температури на $dT=1\text{К}$.

3.3.2. Рівняння термодинамічного стану реальних газів

Для опису термодинамічного стану реальних газів запропоновано понад 150 рівнянь.

- У першому наближенні одним із найпростіших рівнянь для помірних тиску і температури $T < T_k$ і $T \geq T_k$ є рівняння Яна ван-дер-Ваальса (van-der-Waals), яке враховує дві складові відмінностей реального газу від ідеального:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT, \quad (3.72)$$

де T_k – критична температура реального газу;

$\frac{a}{V^2} = p_{\text{вн.}}$ [Н/м²] – внутрішній (додатковий тиск);

b – стала, що враховує власний об'єм молекул;

a – стала, що враховує силу взаємодії між молекулами.

- Рівняння Вукаловича-Новікова враховує всі три складові відмінностей реального газу від ідеального:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \left(1 - \frac{c^*}{VT \frac{3+2m^*}{2}}\right), \quad (3.73)$$

де сталі c^* , m^* враховують число неасоційованих молекул і подвійних асоціатів.

- Продуктивними рівняннями (особливо для високого тиску) є рівняння Бітті-Бриджмена:

$$pV^2 = RT \left(V + B_0 \left(1 - \frac{b_0}{V}\right) \right) \cdot \left(1 - \frac{c_0}{VT^3}\right) - A_0 \left(1 - \frac{a_0}{V}\right), \quad (3.74)$$

де B_0 , A_0 , a_0 , b_0 , c_0 – емпіричні коефіцієнти, які залежать від природи газу;

та рівняння Боголюбова-Майєра:

$$pV = RT \left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i}{i+1} \cdot \frac{B_i}{V^i} \right], \quad (3.75)$$

де B_i – виріальні коефіцієнти, які виражаються через потенціальну енергію взаємодії молекул певного газу і абсолютної температури;

$i=2,3,4,\dots$ – номер виріального коефіцієнта.

Часто в розрахунках обмежуються двома виріальними коефіцієнтами:

$$pV = RT \left(1 - \frac{B_1}{V} - \frac{B_2}{V^2} \right), \quad (3.76)$$

де B_1 , $B_2=f(T)$ – перший і другий виріальний коефіцієнт.