**Перший і нульовий закони термодинаміки**

***Перший закон*** (начало) термодинаміки - одне з основних положень термодинаміки, що є, по суті, законом збереження енергії в застосуванні до термодинамічних процесів.

Перший закон термодинаміки було сформульовано в середині XIX століття в результаті робіт Ю.Р. Майєра, Джоуля і Г. Гельмгольца. Перший закон термодинаміки часто формулюють як ***неможливість існування вічного двигуна 1-го роду, який здійснював би роботу, не черпаючи енергію з якого-небудь джерела*** [2]. Ще формулювання:

* ***У будь-якому процесі повна енергія всесвіту залишається тією ж самою.***
* ***Енергія ізольованої системи постійна і зберігається при будь-яких змінах.***
* ***Енергія не з’являється сама собою і не зникає безслідно.***

***Нульовий закон*** ***термодинаміки*** був сформульований вже після встановлення першого і другого законів, коли виникла необхідність строгого визначення поняття про температуру. Назва нульовий закон термодинаміки часто є предметом критики, оскільки вона дійсно є мало вдалою.

Нульовий закон термодинаміки стверджує, що ***у всіх точках рівноважної системи температура однакова.*** Цей закон стверджує, що будь-яка ізольована термодинамічна система має принаймні один природний стан, в якому може знаходитися необмежено довго.

Нульовий закон термодинаміки лежить в основі вимірювання температури за допомогою термометра.

Нульовий закон термодинаміки може бути сформульований ще так:

* ***замкнута термодинамічна система з плином часу приходить в рівноважний стан, в якому температура всіх макроскопічних частин системи однакова;***
* ***якщо дві системи окремо знаходяться в тепловій рівновазі з третьою системою, то вони знаходяться в тепловій рівновазі і одна з іншою;***
* ***якщо два гази знаходяться в тепловій рівновазі один з одним, можна бути впевненим, що вони мають однакову температуру, навіть якщо немає можливості виміряти.***

Нульовий закон термодинаміки як узагальнення лабораторних експериментів стверджує вирівнювання температури і встановлення термодинамічної рівноваги в ізольованих системах.

Згідно нульового закону термодинаміки температура *Т* грає роль узагальненої сили в явищах теплообміну.

***Аналітичний вираз 1-го закону***. Якщо до одиниці маси газу підводиться тепло *q* і при цьому зміна внутрішньої енергії становить *Δu*, то їх різниця повинна представляти роботу газу [2]:

*l = q – Δu; q = Δu + l* (1.39)

Перейшовши до диференціальної формі, одержимо:

*dq = du + dl; dq = du + pdv* (1.40)

Тепло, що надається тілу йде на зміну його внутрішньої енергії та на виконання роботи. Якщо теплота підводиться до тіла, *dq*0; якщо віднімається, *dq*<0. При розширенні газу *dl*0, при стисненні *dl*<0. При *dv* = 0 робота дорівнює нулю, вся теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії газу [2]. Але

*q = Cv(t2 – t1)*, (1.41)

тоді для ідеального газу

*du = CvdT; dq = CvdT + pdv* (1.42)

Оскільки зміна внутрішньої енергії не залежить від виду процесу і для ідеального газу *u = f (T)*, дана формула буде спільною для зміни внутрішньої енергії газу у всіх термодинамічних процесах [2].

Для потоку газу потрібно врахувати зміну кінетичної енергії. Тоді:

*dq = du + dl' + 0,5dw2= du + dl' + wdw,*  (1.43)

*dq= du + pdv + wdw,* (1.44)

де *dl'* – робота проти зовнішніх сил;

*0,5dw2* – приріст кінетичної енергії потоку газу.

**1.1.10 Ентальпія**

**Ентальпія, або теплова функція, тепловміст** - термодинамічний потенціал, що характеризує стан системи в термодинамічній рівновазі. Простіше кажучи, ентальпія - це та енергія, яка доступна для перетворення в теплоту при певному постійному тиску. Повна ентальпія, Дж, відноситься до всього тіла, або системи, питома ентальпія, Дж/кг (Дж/м3, Дж/кмоль) – до одиниці маси, об’єму, або кількості речовини [4].

Ентальпія дорівнює сумі внутрішньої енергії газу *U* і потенційної енергії тиску. Повна ентальпія, Дж:

*I = U + pV*. (1.45)

Питома ентальпія, Дж/кг:

*i = u + pv.* (1.46)

Таким чином, ентальпія в даному стані являє собою суму внутрішньої енергії тіла і роботи, яку необхідно затратити, щоб тіло об'ємом *V* ввести в навколишнє середовище, що має тиск *р* і знаходиться з тілом в рівноважному стані. Ентальпія системи аналогічно внутрішньої енергії має цілком певне значення для кожного стану, тобто є функцією стану.

Використовуючи ентальпію, можна отримати новий вид рівняння першого закону термодинаміки:

*di=du+pdv+vdp; du=di - pdv – vdp;*

так як *dq = du + pdv*, маємо:

*dq =di - pdv - vdp+ pdv; dq =di - vdp* (1.47)

 (1.48)

При постійному тиску *dq = di*, тобто візобарному процесі вся теплота витрачається на зміну ентальпії (тепловмісту) [4].

З рівнянь (1.36) та (1.47) при постійному тиску маємо:

*di =CpdT* (1.49)

Для ідеального газу отримаємо такий вираз для першого закону термодинаміки:

*dq =CpdT - vdp* (1.50)

**1.1.11 Ентропія**

**Ентропія** (від [др.-грецького](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%80%D0%B5%D0%B2%D0%BD%D0%B5%D0%B3%D1%80%D0%B5%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%8F%D0%B7%D1%8B%D0%BA) ντροπία — поворот, перетворення) - широко використовуваний в природничих і точних науках термін. Вперше введений в рамках термодинаміки як функція стану термодинамічної системи, яка визначає міру незворотного розсіювання енергії. У статистичній фізиці ентропія є мірою ймовірності здійснення будь-якого макроскопічного стану. У теорії інформації ентропія - це міра невизначеності будь-якого досліду (випробування), який може мати різні результати, а значить, і кількість інформації.

Поняття ентропії вперше було введено Клаузиусом в термодинаміки в 1865 році для визначення міри незворотного розсіювання енергії, міри відхилення реального процесу від ідеального. Визначена як сума приведених теплот, вона є функцією стану і залишається постійною при замкнутих оборотних процесах, тоді як в необоротних - її зміна завжди позитивна.

Розрізняють ***повну ентропію*** *S*, що відноситься до всього тілу або системи, Дж/К, та ***питому ентропію*** *s*, віднесену до одиниці маси, Дж/кг·К. Часто, вживаючи термін «ентропія», мають на увазі саме питому ентропію.

Математично ентропія визначається як функція стану системи, що дорівнює в рівноважному процесі кількості теплоти, доданої системі або відведеної від системи, віднесений до термодинамічної температури системи [4]:

*dS=dQ/T;* (1.51)

*ds = dq/T,* (1.52)

де *dS* - приріст ентропії, Дж/К;

*dQ* - елементарна теплота, підведена до системи, Дж;

*dq* - елементарна теплота, підведена до одиниці маси системи, Дж/кг.

Особливість ентропії полягає в тому, що це єдина функція у фізиці, яка показує спрямованість процесів. Оскільки ентропія є функцією стану, то вона не залежить від того, як здійснений перехід з одного стану системи в інший, а визначається тільки початковим і кінцевим станами системи. Маємо з рівняння (1.42), розділивши обидві частини на *Т*:

*ds = CvdT/Т+ pdv/Т.*  (1.42, а)

Замінюючи *р* на *RT/v*, знаходимо:

*ds = CvdT/Т+ Rdv/v.* (1.53)

Інтегруючи при *cv= const* для ідеального газу, отримаємо:

*s2 – s1 = Cv ln(T2/T1) + R ln(v2/v1).* (1.54)

Для отримання залежності зміни ентропії як функції *Т* і *р* диференціюємо рівняння стану ідеального газу:

*pv = RT; pdv+vdp= RdT;*

ділимо на *pv*:

*dv/v = RdT/pv – dp/p.*

Підставляючи *R= pv/Т*, отримаємо:

*dv/v = dT/Т – dp/p;*

*ds = Cv dT/Т+ R dT/Т – Rdp/p= dT/Т(Cv+R) - Rdp/p.*

Так як *Ср - Сv = R* , то

*ds =Cp dT/Т – R dp/p.* (1.55)

Інтегруючи, знаходимо:

*s2 – s1 = Cрln(T2/T1) - R ln(p2/p1)*. (1.56)

Діючи аналогічно можна отримати залежність зміни ентропії від питомого об’єму та тиску:

*s2 – s1 = Cр ln(v2/v1) + Cv ln(p2/p1).*(1.57)

**1.1.12 Процеси ідеальних газів**

До основних процесів, що мають велике значення як для теоретичних досліджень, так і для практичних робіт у техніці, відносяться:

* ізохорний, що протікає при постійному об’ємі;
* ізобарний, що протікає при постійному тиску;
* ізотермічний, що протікає при постійної температурі;
* адіабатний, що протікає при відсутності теплообміну із зовнішнім середовищем.

Крім того, існує група процесів, що при визначених умовах є узагальнюючими для перелічених. Ці процеси називаються політропними і характеризуються постійною теплоємністю у процесі.

Для кожного з процесів визначимо:

* роботу зміни об’єму газу;
* корисну роботу газу;
* зміну внутрішньої енергії;
* кількість тепла, що бере участьу процесі;
* змінуентальпії;
* змінуентропії.

***Ізохорний процес.*** Зовнішня робота газу дорівнює нулю *l=0*, тому що *dv = 0* [5]. Корисна робота:

*l'=*= *-v(p2 – p1)* (1.58)

З рівняння (1.42) отримуємо рівняння першого закону термодинаміки для ізохорного процесу:

*dq = du = CvdT.*  (1.59)

Кількість тепла, яка бере участь в процесі:

*q= Cv(t2 – t1) = u2 – u1.* (1.60)

З цього рівняння бачимо, що вся зовнішня теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії. Якщо процес йде зі збільшенням тиску, тепло в ньому підводиться, якщо тиск знижується, тепло відводиться.

Зміна ентропії визначається з вищенаведеного рівняння (1.54):

*s2 – s1 = Cv ln(T2/T1) + R ln(v2/v1).*

Зміну ентальпії отримаємо із залежності:

*di=du+pdv+vdp;*

 *i2 – i1 = u2 – u1+v(p2 – p1)* (1.61)

***Ізобарний процес.*** Зовнішня робота газу:

*l =* *= p(v2 – v1.)*  (1.62)

Корисна робота: *l'=*= *0. l'* =0 так як *р*1= *р*2, при незмінному тиску корисну роботу газ не здійснює [5].

Кількість тепла, яка бере участь в процесі, дорівнює зміні ентальпії у процесі, тобто тепло, що підводиться, або відводиться у ізобарному процесі йде на зміну тепловмісту газу:

*q= Cp(t2 – t1) =i2 – i1*. (1.63)

Зміна ентропії визначається з вищенаведених рівнянь (1.56), (1.57):

*s2 – s1 = Cрln(T2/T1) + R ln(p2/p1) = Ср ln(v2/v1)* **+** *Сv ln(p2/p1)*,

але *ln(p2/p1 )*=0, тому

*s2 – s1 = Cр ln(T2/T1) = Cр ln (v2/v1)*. (1.64)

***Ізотермічний процес.*** Рівняння першого закону термодинаміки при постійній температурі має простий вид:

*dq = dl* . (1.65)

Кількість теплоти процесу дорівнює роботі зміну об’єму газу, тобто вся підведена теплота йде на розширення газу. При стисненні газу вся теплота, яка виділяється, відводиться [5].

Щоб знайти роботу газу і, відповідно, теплоту процесу, в загальне рівняння для роботи *l =* підставляємо вираз тиску з рівняння ізотерми *p1v1 = pv*:

*р= p1v1/v*;

*l = q =* *= p1 v1 ln(v2/v1),* (1.66)

або *l = q = R T ln(v2/v1) = R T ln(p1/p2)*. (1.67)

Корисна робота:

*l'=*= *p1 v1 ln(p1/p2*) = *R T ln (v2/v1) = R T ln (p1/p2) = l.* (1.68)

Бачимо, що в ізотермічному процесі корисна робота дорівнює роботі зміну об’єму газу: *l' = l = q.*

Так як *du = CvdT*, *di = CpdT*, то в ізотермічному процесі ентальпія та внутрішня енергія газу не змінюються, *du=di=*0*; i2 – i1 = u2 – u1* = 0 [5].

Зміну ентропії знайдемо з рівняння (1.54):

*s2 – s1 = Cv ln(T2/T1) + R ln(v2/v1).*

Так як *Т1=Т2* , маємо:

*s2 – s1 = R ln(v2/v1) = R ln(p1/p2)*. (1.69)

В ізотермічному процесі підведення або відведення будь-якої кількості теплоти не веде до зміни температури газу. Це можливо тільки тоді, коли теплоємність процесу нескінченно велика: *Ct = ±∞* [5].

***Адіабатний процес.*** Процес, що протікає без підводу і відводу теплоти, тобто за відсутності теплообміну із зовнішнім середовищем, називається адіабатним. З умови *dq =*0виходить, що теплота процесу *q =*0[4].

Реально доадіабатних близькі процеси, що швидко протікають та процеси у добре ізольованих системах. З рівнянь першого закону термодинаміки для *dq =*0 маємо:

*CpdT - vdp =*0; *CvdT + pdv =*0.

Розділив перше рівняння на друге, отримаємо показник адіабати:

*k= - vdp/pdv; kdv/v = - dp/p.*

Інтегруючи, знаходимо:

*k ln (v2/v1) = ln (P1/P2); (v2/v1)k=(P1/P2); P1v1k=P2v2k.*

З цієї залежності отримаємо рівняння адіабати:

*Pvk= const.* (1.70)

Звідси витікає:

. (1.71)

Враховуючи, що *Pv = RT*, отримуємо:

. (1.72)

Знайдемо роботу зміни об’єму газу, застосовуючи рівняння адіабати :

*l =*=

Звідси

*l =* (1.73)

З рівняння (1.73) можуть бути отримані такі формули:

*l =*; (1.74)

*l =*; (1.75)

*l =*; (1.76)

*l =*. (1.77)

Відповідно до першого закону термодинаміки, робота зміни об’єму в адіабатному процесі здійснюється за рахунок убутку внутрішньої енергії:

*l =u1 – u2 = Cv(t1 – t2).* (1.78)

Корисна робота при адіабатному процесі в *k* разів більше роботи зміни об'єму і дорівнює зміні ентальпії. Дійсно, з рівняння адіабати:

 або -*vdp = kpdv; dl' = kdl*.

Отже,

*l' = ,* (1.79)

*l' = k Cv (t1 - t2) = Cp* *(t1 - t2) = i1 – i2.* (1.80)

Так як *dq =0,* то і *ds = dq/T=0,* тобто зміна ентропії в адіабатному процесі дорівнює нулю: *s2 – s1 =*0. Тому іноді цей процес називають ізоентропійним [4].

В адіабатному процесі зміна температури газу здійснюється без підводу або відводу тепла. Це можливо тільки за умови рівності нулю теплоємності: *Cq =*0.

***Політропний процес.*** У цьому процесі змінюються всі параметри стану. Інші процеси можна розглядати як окремі випадки політропного. Вважаємо, що в політропному процесі питома теплоємність газу залишається незмінною.

Відповідно до сутності поняття теплоємності , граничними частковими явищами політропного процесу є ізотермічний процес () і адіабатний процес () [5].

Крива на термодинамічних діаграмах, що зображає політропний процес, називається «політропа». Для ідеального газу рівняння політропи може бути записано у вигляді:

*Pvn = const,* (1.81)

де *n* – показник політропи, який можна виразити через теплоємність даногополітропного процесу *Сn* і теплоємності ізобарного та ізохорного процесів:

. (1.82)

Залежно від виду процесу, можна визначити значення n [5]:

• Ізотермічний процес. Так як *Т=const*, значить, за законом Бойля–Маріотта *pv=const*, і рівняння політропи повинне виглядати так: *pv*1 *= const*. Звідси *n* = 1.

• Ізобарний процес. так як *p = const*, рівняння політропи повинне виглядати так: *pv**= const*. Звідси *n* =0.

• Ізохорний процес. Так як *Т=const*, і в процесі *v*2*/v*1=1, а з рівняння політропи випливає, що , тобто, , а це можливо, тільки якщо *n=*∞.

• Адіабатний процесс *n = k* (тут *k* - показник адіабати), це випливає з рівняння (1.70).

Теплоємність політропного процесу:

*Сп* = ; (1.83)

*Сп* = . (1.84)

Оскільки рівняння політропи відрізняється від рівняння адіабати тільки показником ступеня - *n* замість *k*, все співвідношення між параметрами можуть бути представлені аналогічними формулами:

; (1.85)

; (1.86)

*l =*  (1.87)

*l =;* (1.88)

*l = *; (1.89)

*l = *. (1.90)

Зміна внутрішньої енергії така ж як в адіабатному процесі:

*u1 – u2 = Cv(t1 – t2).* (1.91)

Теплота процесу:

*q = Cп(t2 - t1) = *. (1.92)

Корисна роботаза аналогією з адіабатним процесом:

*l' = .* (1.93)

Зміна ентальпії:

*i*2 *– i*1 *= q+l' = .* (1.94)

Зміна ентропії:

*s2 – s1 = .*  (1.95)

Теплоємність та показник політропи для основних процесів можна показати у вигляді таблиці 1.1 [2].

Таблиця 1.1 – Теплоємність і показник політропи для різних процесів

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Процес** | **Рівняння** | ***Cn*** | ***n*** |
| Ізотермічний | *T=const* | ±∞ | 1 |
| Ізобарний | *p=const* | *Cp* | 0 |
| Ізохорний | *v=const* | *Cv* | ±∞ |
| Адіабатний | *q=const* | 0 | *k* |

На рисунку 1.6 показані розглянуті процеси на *pv*-діаграмі.



Тиск газу, Па

Об’єм газу , м3

Рисунок 1.6 – Основні процеси на *pv*-діаграмі

Процеси, що йдуть від ізохори вправо здійснюються з розширенням, вліво – зі стисненням. Вище адіабати – процеси з підводом тепла, нижче – з відводом тепла. Процеси над ізотермою йдуть зі збільшенням внутрішньої енергії, під – зі зменшенням.