

### План лекции:

1. Понятия об энергии, энтальпии, теплоте и работе
2. Теплоёмкость, виды теплоёмкости, средняя и истинная теплоёмкости
3. Теплоёмкость идеального газа
4. Зависимость теплоёмкости от температуры
5. Теплоёмкость газовой смеси
6. Отношение теплоёмкостей

## 1. ПОНЯТИЯ ОБ ЭНЕРГИИ, ЭНТАЛЬПИИ, ТЕПЛОТЕ И РАБОТЕ

### Энергия

Неотъемлемым свойством материи является движение. Мерой движения является **энергия**. Например, ядерная энергия обусловлена движением субъядерных частиц (нейтрон, протон) внутри ядра; энергия химических связей – это движение электронов образующих общую электронную оболочку молекулы и т.д.

Независимо от вида воздействия на систему (перемещение в силовых полях, облучение, конвективный нагрев, химические, ядерные реакции и т.д.) эти воздействия считаются эквивалентными, если приводят к одинаковому изменению **энергии** системы.

В термодинамике полная энергия системы состоит из кинетической, потенциальной и внутренней энергии:

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U \quad (1)$$

$E_{\text{кин}} = \frac{mv^2}{2}$  - кинетическая энергия системы как целого,  $E_{\text{пот}}$  - потенциальная энергия системы во внешних силовых полях, равная работе сил производимой при перемещении системы из одной точки поля в другую,  $U$  - внутренняя энергия – это сумма всех видов энергии движения частиц составляющих систему.

Внутренняя энергия является функцией состояния, и не зависит от процесса изменения состояния системы, а определяется лишь её значениями в конечном и начальном состояниях. Так как состояние однородной системы определяется двумя независимыми переменными, то, выбрав переменные  $T$  и  $v$ , можно записать:

$$U = f(T, v) \quad (2)$$

### Энтальпия

Наряду с внутренней энергией, одной из энергетических характеристик термодинамической системы является **тепловая функция или энтальпия**.

Если система находится в абсолютно жесткой оболочке под избыточным давлением по сравнению с окружающей средой, её энергия складывается из внутренней энергии и потенциальной энергии давления в этой системе:

$$E = U + pV = H \quad (3)$$

Эту величину принято называть энтальпией. Таким образом, энтальпия в данном состоянии представляет собой сумму внутренней энергии тела и работы, которую необходимо затратить, чтобы тело объемом  $V$  ввести в окружающую среду, имеющую давление  $p$  и находящуюся с телом в равновесном состоянии. Энтальпия системы

аналогично внутренней энергии имеет вполне определенное значение для каждого состояния, т. е. является функцией состояния. Энтальпией системы удобно пользоваться в тех случаях, когда в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы, выбирают давление  $p$  и температуру  $T$ :

$$H = f(p, T) \quad (4)$$

### Теплота и работа

Изменение энергии в системе может произойти только в том случае, если система вступит во взаимодействие с другой системой и рассматриваемая система передаст часть энергии этой системе или воспримет часть энергии от неё. Передача энергии возможна двумя путями – посредством работы или теплообмена между системами. При этом работа может пойти на увеличение любого вида энергии, а теплота (без предварительного преобразования в работу) только на увеличение внутренней энергии системы.

Хотя работа  $L$  и теплота  $Q$  имеют ту же размерность, что и энергия  $E$  - Джоуль, теплота и работа не являются видами энергии и могут проявляться только в процессе взаимодействия рассматриваемой системы с другими системами.

В общем случае элементарная работа может быть выражена в виде:

$$dL = Xdy \quad (5)$$

где:  $X, [Н]$  - некоторая сила (обобщённая сила), например:  $p \cdot S$  сила давления,  $m \cdot g$  сила тяжести и т.д.;  $dy$  перемещение системы в направлении действия силы  $y, [м]$ .

В общем случае элементарная теплота, переданная или отнятая от системы, может быть выражена в виде:

$$dQ = mc \cdot dT \quad (6)$$

где:  $m, [кг]$  - масса системы;  $c, [Дж / кг / град]$  - удельная массовая теплоёмкость системы;  $dT, [град]$  приращение (изменение) температуры системы.

## 2. ТЕПЛОЁМКОСТЬ, ВИДЫ ТЕПЛОЁМКОСТИ, СРЕДНЯЯ И ИСТИННАЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ

**Теплоемкостью системы** называется отношение теплоты, поглощенной телом в определенном термодинамическом процессе, к изменению его температуры. В зависимости от количественной единицы системы, к которой подводится теплота, различают:

**Массовую теплоёмкость, [Дж/кг/град]**

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (7)$$

**Молярную теплоёмкость, [Дж/моль/град]**

$$c_{\mu} = \frac{\mu}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (8)$$

**Объёмную теплоёмкость, [Дж/м<sup>3</sup>/град]** в нормальных условиях:

$$C = \frac{\mu}{22,4 \cdot m} \frac{dQ}{dT} \quad (9)$$

Связь различных теплоёмкостей выглядит следующим образом:

$$C = \frac{c_\mu}{22,4} = \frac{\mu c}{22,4} \quad (10)$$

Так как теплота, подводимая в процессе к системе, зависит от вида процесса, то теплоемкость будет свойством системы только тогда, когда процесс будет проходить при постоянном значении каких-либо параметров системы (давление, объём, температура):

$$c_x = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x \quad (11)$$

$x$  – постоянный параметр системы (давление или объём).

Уравнение (11) определяет так называемые **истинные теплоёмкости**, которые будут функциями термических параметров. Истинными теплоёмкостями являются:

$$c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v, c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p, c_p - c_v = R \quad (12)$$

$c_v$  - массовая теплоёмкость при постоянном объёме системы,

$c_p$  - массовая теплоёмкость при постоянном давлении системы.

**Средней теплоёмкостью** называют отношение теплоты выделившейся или поглощённой в системе при конечном изменении температуры:

$$c_{pm} \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q_{1-2}}{T_2 - T_1}, c_p = \lim_{T_2 - T_1 \rightarrow 0} \left( c_{pm} \Big|_{T_1}^{T_2} \right) \quad (13)$$

### 3. ТЕПЛОЁМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

При любом термодинамическом процессе идеального газа изменение его внутренней энергии определяется только изменением его температуры, т. е.  $U = f(T)$ . Если в результате процесса температура газа не изменилась, можно утверждать, что скорость молекул не изменилась и, следовательно, осталась без изменения и внутренняя энергия газа (средняя кинетическая энергия движения частиц).

Определим теплоемкость идеального газа исходя из модельного представления молекулярно-кинетической теории.

$$p = \frac{2}{3} \frac{1}{\mu v} N_A \underbrace{\frac{m_0 \overline{w^2}}{2}}_U, [\text{Па}] \quad (14)$$

$N_A \frac{m_0 \overline{w^2}}{2}$ ,  $\left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$  - внутренняя энергия поступательного движения всех молекул 1 моля

газа,  $\mu$ ,  $[\text{кг} / \text{моль}]$  - молекулярная масса газа.

Отсюда следует, что:

$$U = \frac{3}{2} \mu p v, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]. \quad (15)$$

Связь давления и удельного объёма с температурой можно получить из уравнения состояния идеального газа -  $p v = RT$ , тогда для внутренней энергии можно записать:

$$U = \frac{3}{2} \mu RT = \frac{3}{2} \mathcal{R} T = 1,5 \cdot 8,31441 \cdot T \approx 12,5 \cdot T, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] \quad (16)$$

Полагая, что элементарная теплота, подведенная в процессе при постоянном объёме к 1 молю, газа пойдет на изменение его внутренней энергии, получим:

$$(c_{\mu})_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v = 12,5, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] \quad (17)$$

Из уравнения Майера  $c_p - c_v = R$  можно получить:

$$(c_{\mu})_p - (c_{\mu})_v = \mu \cdot R$$

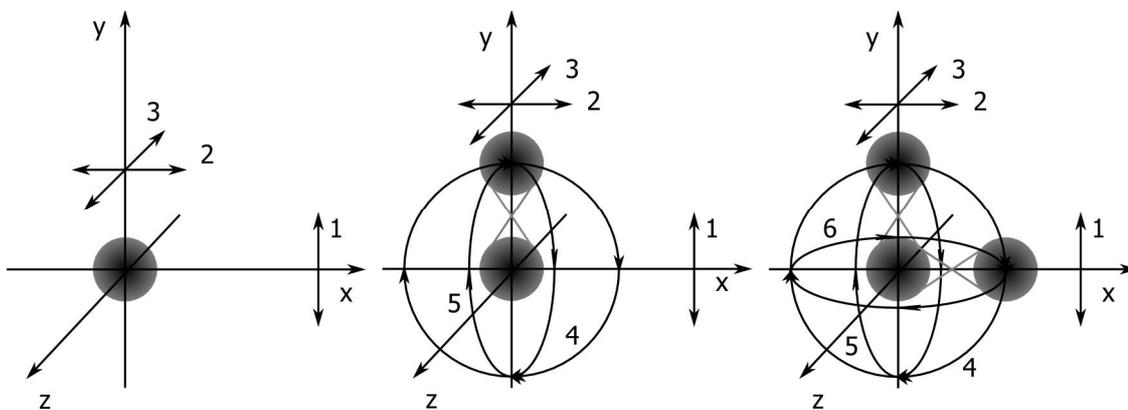
$$(c_{\mu})_p = \mu \cdot R + (c_{\mu})_v = 20,8, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] \quad (18)$$

Проверка по экспериментальным данным для **одноатомных газов** подтверждает полученные выводы.  $(c_{\mu})_v$ , [Дж/моль/град]: Аргон 12,48; Гелий 12,60; Ртуть (пары) 12,52.

Для **двух- трёх- и многоатомных газов** получается полное несоответствие выводов с экспериментальными данными.  $(c_{\mu})_v$ , [Дж/моль/град]: Водород 20,26; Кислород 20,85; Азот 20,72; Углекислый газ 28,13; Водяной пар 28,47.

Это расхождение объясняется тем, что одноатомный газ достаточно точно соответствует введенному понятию об идеальном газе. Но молекула двухатомного газа представляет собой более сложную систему, где надо учитывать все возможные движения: поступательное и вращательное.

Установленный Максвеллом — Больцманом **закон о равнораспределении энергии** утверждает, что на каждую степень свободы движения молекулы расходуется одинаковая энергия.



Молекула одноатомного газа может иметь только **3 степени свободы поступательного движения**. Вращательным движением атома вокруг своей оси можно пренебречь, так как вся масса молекулы сосредоточена на оси вращения. Следовательно, на каждую степень свободы движения в одноатомном газе расходуется энергия:

$$\frac{12,5}{3} = 4,16, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] \quad (19)$$

Молекула двухатомного газа имеет 3 степени свободы поступательного движения и 2 степени свободы вращательного движения. Считая, что на каждую степень свободы движения расходуется при нагреве такая же теплота, как и для одноатомного газа, можно получить для двухатомного газа:

$$(c_{\mu})_v = 5 \cdot 4,16 = 20,8, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right]. \quad (20)$$

Получается весьма близкое соответствие с экспериментальными данными.

Для трехатомного газа имеются 3 степени свободы поступательного и 3 степени свободы вращательного движений, поэтому:

$$(c_{\mu})_v = 6 \cdot 4,16 = 24,96, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right], \quad (21)$$

что не соответствует экспериментальным данным.

Таким образом, для более чем двухатомного газа молекулярно-кинетическая теория теплоемкости уже не дает верных результатов. Вполне понятно, что это объясняется большей сложностью молекулы и большей сложностью внутримолекулярных движений. Молекулы имеют колебательное движение, представляющее собой внутримолекулярную энергию, которая в кинетической теории газов не учитывается. Влияние внутримолекулярной энергии может быть учтено квантовой теорией теплоемкости. Эта теория доказывает, что теплоемкость является функцией температуры.

#### 4. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Опыты показывают, что при повышении температуры газа колебательные движения атомов в молекуле усиливаются, на что расходуется все большее энергии. Следовательно, чем выше температура, тем больше теплоты приходится расходовать для нагрева газа. В общем случае теплоемкость может быть представлена уравнением:

$$(c_{\mu})_x = ((c_{\mu})_x)_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n t^n; ((c_{\mu})_x)_0 = (c_{\mu})_x (0^{\circ}\text{C}); t [^{\circ}\text{C}] \quad (22)$$

Для технических расчетов часто принимают линейную зависимость теплоемкости от температуры и выражают ее формулой:

$$(c_{\mu})_x = ((c_{\mu})_x)_0 + a \cdot t. \quad (23)$$

Азот:  $28,974 - 0,002566 \cdot t, [\text{Дж} / \text{моль} / \text{град}],$

Водород:  $28,784 - 0,001117 \cdot t, [\text{Дж} / \text{моль} / \text{град}],$

Кислород:  $29,564 - 0,003404 \cdot t, [\text{Дж} / \text{моль} / \text{град}],$

Окись углерода:  $29,064 - 0,002818 \cdot t, [\text{Дж} / \text{моль} / \text{град}],$

Воздух:  $28,094 - 0,002412 \cdot t, [\text{Дж} / \text{моль} / \text{град}].$

#### 5. ТЕПЛОЁМКОСТЬ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Формула, определяющая теплоемкость газовой смеси, составляется по данным о составе смеси и формулам теплоемкости компонентов.

Если задан массовый состав смеси, то необходимо иметь формулы массовых теплоемкостей компонентов:

$$c_x = \sum_{i=1}^n K_i c_{xi} \quad (24)$$

## 6. ОТНОШЕНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТЕЙ

Весьма большое значение и в формулах и в практических расчетах имеет **показатель адиабаты** — отношение теплоемкостей  $c_p$  к  $c_v$ .

$$k = c_p / c_v \quad (25)$$

Если использовать молекулярно-кинетическую теорию теплоемкости, то можно установить следующие значения величины  $k$ : для одноатомных газов – 1,67; для двухатомных газов – 1,4; для трехатомных газов – 1,33.

В действительности  $k$  зависит от температуры, и эта зависимость устанавливается следующим образом:

$$k = 1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{8314,3}{(c_{\mu})_v} \quad (26)$$