

## Задание для обучающихся с применением дистанционных образовательных технологий и электронного обучения

Дата 25.01.2021г.

Группа T-19

Преподаватель Глебова Анна Викторовна

Учебная дисциплина Физическая и коллоидная химия

Тема занятия Теплоемкость удельная, объёмная и молярная. Фазовые переходы первого рода. Зависимость внутренней энергии и энтальпии от температуры

Форма Лекция

Содержание занятия:

### 1. Повторение

#### В. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Теплоемкость — способность веществ поглощать при нагревании теплоту. У разных веществ она различна. Мерой теплоемкости является количество теплоты (дж, кдж), поглощаемое веществом при нагревании на  $1^{\circ}\text{C}$ . Различают удельную, молярную и объёмную теплоемкости веществ.

Удельной теплоемкостью ( $c$ ) называют теплоемкость вещества, отнесенную к единице массы (кг). Она представляет собой количество теплоты, потребное для нагревания 1 кг вещества на  $1^{\circ}\text{C}$ . Размерность удельной теплоемкости  $\text{дж/кг}\cdot\text{град}$  или  $\text{кдж/кг}\cdot\text{град}$ .

Под киломолярной (молярной) теплоемкостью  $C$  понимают количество теплоты, необходимое для нагревания одного  $\text{кмоль}$  (моля) вещества на  $1^{\circ}\text{C}$ . Размерность молярной теплоемкости  $\text{кдж/кмоль}\cdot\text{град}$ ,  $\text{дж/моль}\cdot\text{град}$ . Киломолярная и удельная теплоемкости связаны соотношением

$$C = cM,$$

где  $M$  — килограмм-молекулярный вес вещества. Часто справа вверху указывают формулу вещества (например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ); это означает киломолярные (молярные) теплоемкости двуокси углерода и водорода.

В технической термодинамике наряду с удельной и киломолярной (молярной) теплоемкостями используют объёмную теплоемкость  $C_{\text{об}}$ . Объёмная теплоемкость равна количеству теплоты, которое необходимо для нагревания на  $1^{\circ}$  1  $\text{м}^3$  газа, приведенного к нормальным условиям. Удельная, объёмная и киломолярная теплоемкости вычисляются по формулам:

$$c = \frac{C}{M} \quad (\text{кдж/кг}\cdot\text{град}), \quad (38)$$

$$C_{\text{об}} = \frac{C}{22,4} \text{ (кдж/м}^3 \cdot \text{град)}, \quad (39)$$

$$C_{\text{об}} = c_p \text{ (кдж/м}^3 \cdot \text{град)}^*, \quad (40)$$

где  $\rho$  — плотность газа при нормальных условиях,  $\text{кг/м}^3$  ( $0^\circ \text{C}$ ,  $101\,325 \text{ н/м}^2$ ).

У газов различают теплоемкость при постоянном объеме (изохорную)  $C_v$  и при постоянном давлении (изобарную)  $C_p$ .  $C_p > C_v$ , так как при нагревании газа при постоянном давлении энергия затрачивается не только на повышение температуры на  $1^\circ$ , но и на работу расширения ( $A$ ):

$$C_p = C_v + A.$$

Для 1 кмоль идеального газа при нагревании его на  $1^\circ$  при  $p = \text{const}$   $A = R$ . Следовательно,  $C_p = C_v + R$ . Величины  $C_p$  и  $C_v$  зависят от строения молекул. Для реальных газов разность  $C_p - C_v$  несколько превышает величину  $R$ , что при приближенных расчетах можно не принимать во внимание. Теплоемкость веществ растет с повышением температуры. Исключение составляют только одноатомные газы (например, He, Ne, Ar и др.), теплоемкость которых не зависит от температуры.

В тепловых расчетах используют или истинные теплоемкости ( $C_{\text{ист}}$ ,  $c_{\text{ист}}$ ), т. е. теплоемкости веществ при данной температуре, или средние теплоемкости ( $\bar{C}$ ,  $\bar{c}$ ) в пределах заданных температур  $t_2 - t_1$ . При опытным определении теплоемкости обычно находят среднее ее значение в данном интервале температур. Допустим, что для нагревания 1 кмоль вещества от  $T_1$  до  $T_2$  потребовалась теплота  $Q$ . Тогда средняя теплоемкость

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (41)$$

Истинная теплоемкость ( $C_{\text{ист}}$ ) является пределом значения средней теплоемкости, когда разность температур  $T_2 - T_1$  становится бесконечно малой величиной  $\Delta T$ :

$$C_{\text{ист}} = \lim \left( \frac{Q}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{dQ}{dT}. \quad (42)$$

\* При расчетах размерности удельной, мольной и объемной теплоемкостей пишут иногда без указания «на градус», т. е. вместо  $\text{дж/кг} \cdot \text{град}$ ,  $\text{кдж/кмоль} \cdot \text{град}$  и т. д. пишут  $\text{дж/кг}$ ,  $\text{кдж/моль}$ .

При подсчетах тепловых балансов производственных процессов, как правило, пользуются табличными величинами средних теплоемкостей веществ ( $\bar{C}_v$ ,  $\bar{C}_p$ ,  $\bar{c}$ ,  $\bar{C}_{об}$  и т. д.) от 0 до  $t^\circ \text{C}$ . Необходимо учитывать, что табличное значение средней теплоемкости от 0° до заданной температуры  $t^\circ$ , например 500° C, является точным только для данного интервала указанных температур. Для других пределов 0—100°, 200—500°, 400—500° C и т. д. значение средней теплоемкости различно. Точное значение средней теплоемкости для любых пределов температуры вычисляют, используя математическую зависимость истинной (удельной, мольной и т. д.) теплоемкости от температуры. Эта зависимость выражается степенными рядами следующих видов:

$$C_{ист} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots \quad (43)$$

или

$$C_{ист} = a_0 + a_1T + a_2'T^{-2} + \dots \quad (44)$$

где  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_2'$  — коэффициенты, которые для многих веществ определяются опытным путем.

При расчетах обычно ограничиваются двумя-тремя членами этих рядов. Из формулы (42)

$$dQ = C_{ист} dT.$$

При повышении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  количество поглощаемой теплоты можно рассчитать:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_{ист} dT. \quad (44a)$$

Подставив значение истинной теплоемкости (43) в (44a), получим

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots) dT. \quad (45)$$

Из формулы (41) можно определить то же количество теплоты  $Q$ , учитывая среднюю теплоемкость  $\bar{C}$ :

$$Q = \bar{C}(T_2 - T_1). \quad (46)$$

Приравняв правые части равенства (45) и (46), получим

$$\bar{c}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots) dT$$

или

$$\bar{c}(T_2 - T_1) = a_0(T_2 - T_1) + a_1 \frac{T_2^2 - T_1^2}{2} + a_2 \frac{T_2^3 - T_1^3}{3}.$$

Откуда

$$\bar{c} = a_0 + a_1 \frac{T_2 + T_1}{2} + a_2 \frac{T_2^2 + T_2T_1 + T_1^2}{3} \quad (47)$$

При интегрировании с учетом степенного ряда (44) получим

$$\bar{c} = a_0 + \frac{a_1}{2}(T_2 + T_1) + \frac{a_2'}{T_2T_1}. \quad (48)$$

Домашнее задание: сделать конспект и выписать определения