Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

 Институт металлургии,машиностроения и транспорта

 Кафедра технологии и исследования материалов

 Доклад на тему: « Удельная теплоемкость и энтальпия»

Работу выполнил Злобин Ф.А

 гр. 33314/1

Работу проверил Новиков Е.В.

 Санкт-Петербург

 2014

Теплоемкость, количество теплоты, затрачиваемое для изменения температуры на 1°С. Согласно более строгому определению, теплоемкость - термодинамическая величина, определяемая выражением:



где Δ*Q* - количество теплоты, сообщенное системе и вызвавшее изменение ее температуры на 𝛥T. Отношение конечных разностей Δ*Q*/ΔТ называется средней теплоемкостью, отношение бесконечно малых величин d*Q/dT* - истинной теплоемкостью. Поскольку d*Q* не является полным дифференциалом функции состояния, то теплоемкость зависит от пути перехода между двумя состояниями системы. Различают теплоемкость системы в целом (Дж/К), удельную теплоемкость [Дж/(г·К)], молярную теплоемкость [Дж/(моль·К)]. Во всех ниже приведенных формулах использованы молярные величины теплоемкости.

Из [второго начала термодинамики](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_692.html) следует, что теплоемкость пропорциональна производной от [энтропии](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4549.html) системы *S*по температуре *Т* при постоянстве внешней силы или термодинамической координаты (обозначается индексом *z*):



Наиболее важными видами теплоемкости являются теплоемкость *CV* при постоянном объеме *V* и теплоемкость *Ср* при постоянном [давлении](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_980.html) *р*:

*СV*=(*∂U/∂T*)*V*=*T*(*∂S/∂T*)*V, Ср=*(*∂Н/∂Т*)*р=Т*(*∂S/∂Т*)*р*,

где *U* - внутренняя энергия, *H* - энтальпия системы. Значения *Ср* и *СV* связаны соотношением:



где a=*V*-1(∂*V*/∂*Т*)*р* - коэффициент термического расширения, *x*=—*V*-1(∂*V*/*∂р*)*T* - коэффициент изотермической [сжимаемости](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3410.html). Поскольку по условиям устойчивости фаз *Ср*, *CV*>0 и (∂*V*/*∂р*)*T*<0, то согласно (3) *Ср>CV*. Это естественно, т.к. при изобарическом нагревании часть тепла, помимо увеличения внутренней энергии системы, идет на работу расширения. Для [идеальных газов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1305.html) (∂*U*/*∂V*)*T*=0 и учет уравнения состояния *pV=RT* приводит к соотношению: *Сp-CV*=*R* (*R* - газовая постоянная). Для адиабатического процесса *С =*0.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВ

Вычисление теплоемкости сводится к вычислению средней энергии теплового движения отдельных молекул, которое складывается из поступательных и вращательных движений молекулы как целого и из колебаний [атомов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_322.html) внутри молекулы. Молярная теплоемкость одноатомного [газа](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_729.html) равна 3*R*/2 (по *R*/2 на каждую степень поступательного движения молекулы). Теплоемкость многоатомного [газа](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_729.html) в общем случае может быть представлена суммой вкладов от отдельных видов движения - поступательного, вращательного, колебательного.

Поступательная теплоемкость рассчитывается так же, как для одноатомного газа. Вращательная и в особенности колебательная теплоемкости должны, как правило, вычисляться на основе квантовой статистики. Согласно классической статистике, вклады в молярную теплоемкость в расчете на одну степень свободы равны: для вращательного движения *R*/2, для колебательного движения *R*. Для большинства [молекул](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_2219.html) при низких и средних температурах колебательные степени свободы вырождены и не дают вклада в теплоемкость Например, теплоёмкость двухатомного [газа](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_729.html) при обычных температурах равна 5*R*/2. Лишь при достаточно высоких температурах возбуждаются колебания определенной частоты.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При низких температурах теплоемкость одноатомных [кристаллов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_6053.html) пропорциональна кубу абсолютной температуры (закон Дебая): *СV* ~ *Т*3. При высоких температурах *СV* стремится к предельному значению 3*R*, определяемому классической теорией и не зависящему от природы [атомов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_322.html) (правило Дюлонга и Пти). Значение 3*R* может, однако, не достигаться, если ранее происходит [плавление](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_2847.html) вещества или его разложение. Методами квантовой статистики доказывается равенство нулю теплоемкости любого тела при абсолютном нуле температуры (*CV*: 0 при *Т*: 0). Если бы это было не так, энтропия системы, согласно (2), должна была бы обращаться в — , при *T*: 0, что противоречит третьему началу термодинамики (см. [Тепловая теорема](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3663.html)). Предельное значение *СV=*3*R* достигается уже при обычных температурах у металлов. Для некоторых простых соединений с числом [атомов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_322.html) в молекуле *n* предельное значение *CV=3nR* [NaCl, MnS (*n*=2), РbСl2 (*n*=3) и др.].

Для кристаллических твердых тел существует характеристическая температура q*D*, названная температурой Дебая, разделяющая "классическую область" температур *Т* q*D*, в которой теплоемкость описывается законом Дюлонга и Пти, и "квантовую область" *T* q*D*. Температура Дебая связана с предельной частотой колебаний [атомов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_322.html) в кристаллической решетке и зависит от упругих постоянных вещества.

У [металлов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_2133.html) вклад в значение *СV* дают [электроны](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4481.html) проводимости (электронная теплоемкость). Эта часть теплоемкости может быть вычислена на основе квантовой статистики Ферми, которой подчиняются электроны. Электронная теплоемкость пропорциональна температуре в первой степени, однако ее вклад пренебрежимо мал при температурах, когда велика "решеточная" теплоемкость (пропорциональная *T*3). [Антиферромагнетики](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_270.html) и[ферримагнетики](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4013.html), обладающие упорядоченным расположением спиновых магнитных моментов атомов, имеют дополнительную магнитную составляющую теплоемкости, которая испытывает резкий подъем при температуре [фазового перехода](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3964.html) вещества в парамагнитное состояние (см. [Кюри точка](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1876.html)).

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Основным экспериментальным методом является [калориметрия](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1503.html). Теоретический расчет теплоемкости веществ осуществляется методами [статистической термодинамики](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_6337.html), но он возможен только для сравнительно простых [молекул](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_2219.html) состоянии [идеального газа](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1305.html) и для кристаллов, причем в обоих случаях для расчета требуются экспериментальные данные о строении вещества.

Эмпирические методы определения теплоемкости веществ в состоянии идеального [газа](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_729.html) основаны на представлении об аддитивности вкладов отдельных групп [атомов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_322.html) или химических связей. Опубликованы обширные таблицы групповых атомных вкладов в значение *Ср*. Для жидкостей, помимо аддитивно-групповых, применяют методы, основанные на [соответственных состояний законе](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_6327.html), а также на использовании термодинамических циклов, позволяющих перейти к теплоемкости жидкости от теплоемкости идеального газа через температурную производную энтальпии испарения.

Для раствора вычисление теплоемкости как аддитивной функции теплоемкостей компонентов в общем случае некорректно, т.к. избыточная теплоемкость раствора, как правило, значительна. Для ее оценки требуется привлечение молекулярно-статистической теории растворов (см. [Растворы не электролитов](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3230.html)). Экспериментально избыточная теплоемкость может быть определена по температурной зависимости энтальпии смешения, после чего возможен расчет *Ср*р-ра.

Теплоемкость гетерогенных систем представляет наиболее сложный случай для термодинамического анализа. На [диаграмме состояния](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1048.html) перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением и *р*, и *T*/ Если в процессе нагрева происходит смещение точки фазового равновесия, то это дает дополнительный вклад в теплоемкость, поэтому теплоемкость гетерогенной системы не равна сумме теплоемкостей составляющих ее фаз, но превосходит ее. На фазовой диаграмме при переходе от гомогенного состояния к области существования гетерогенной системы теплоемкость испытывает скачок (см. [Фазовые переходы](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3964.html)).

Практическое значение исследований теплоемкости важно для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и др. аппаратах химического производства, а также для выбора оптимальных теплоносителей. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур - от предельно низких до высоких - является основным методом определения термодинамических свойств веществ. Для расчета энтальпий и [энтропии](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4549.html) вещества (в интервалах от 0 до Т) используют интегралы от теплоемкости:



к которым добавляются соответствующие эффекты фазовых переходов. Знание теплоемкости реагентов в некотором интервале температур позволяет осуществить расчет теплового эффекта реакции (см. [Кирхгофа уравнение](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1654.html)), а знание теплоемкостей растворов - рассчитать их термодинамические свойства при любой температуре в пределах исследованного интервала.

Особо следует подчеркнуть роль теплоемкости в структурных исследованиях индивидуальных веществ в конденсированном состоянии и растворов. Величины, являющиеся второй производной потенциалов Гиббса или Гельмгольца по параметрам состояния (а теплоемкость относится к таковым), весьма чувствительны к структурным изменениям системы. В твердых телах и сплавах при фазовых переходах 2-го рода типа порядок - беспорядок наблюдаются l-образные скачки теплоемкости. В жидкостях такие скачки имеют место вблизи критических точек равновесия жидкость-газ и жидкость-жидкость (см. [Критические явления](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1839.html)). В жидкости, например, при нагревании часть энергии может идти не на возбуждение новых степеней свободы молекул, а на изменение потенциальной энергии взаимодействующих молекул. Этот вклад называется "конфигурационной" теплоемкостью; она связана с характером молекулярного упорядочения в жидкостях и растворах. В биохимии политермические измерения теплоемкости дают информацию о структурных переходах в белках.

**Энтальпия.**

Многие термодинамические расчеты облегчаются при использовании аддитивных свойств термодинамических тел, называемых энергетическими или калорическими параметрами состояния (функции состояния, получаемые расчетным путем). Такое название эти параметры состояния получили потому, что в их размерностях присутствует единица энергии [Дж] или [ккал]. С некоторыми из них мы уже познакомились: это энтропия S [Дж/К] и внутренняя энергия U [Дж]. Теперь познакомимся с энтальпией.

Преобразуем выражение первого закона термодинамики (3.35), записав его в виде

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-43.gif | (3.38) |

В равенстве (3.38) сумма (u+Рv) является функцией состояния или энергетическим параметром состояния, ее назвали энтальпией и обозначили буквой h [Дж/кг], в переводе с греческого энтальпия - нагреваю, параметр ввел в 1909 г. Г.Камерлинг-Оннесом

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-44.gif | (3.39) |

В выражении (3.39) h - удельная энтальпия, для всей массы тела полная энтальпия обозначается буквой H [Дж] и рассчитывается как

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-45.gif | (3.40) |

 Полная энтальпия H обладает свойствами аддитивности (суммирования), т.к. внутренняя энергия U и объем V - величины экстенсивные, а давление Р - величина интенсивная. Удельная энтальпия h обладает свойствами интенсивной величины. Энтальпия относится к энергетическим (калорическим) параметрам.

Энтальпия имеет определенный физический смысл. Прокомментируем физический смысл энтальпии с помощью рисунка 3.7. В цилиндре с поршнем находится газ при давлении Р. Давление газа на поршень уравновешивается внешним силовым воздействием F, т.е. система находится в равновесном состоянии. Энергию газа такой системы можно представить в виде суммы двух энергий: внутренней энергии газа - U и потенциальной энергии газа, которая характеризуется работой внешних сил, уравновешивающих давление газа, затраченных на заполнение газом данного объема.

|  |
| --- |
|   |

Получение потенциальной энергии газом может быть проиллюстрировано в виде работы внешних сил, затраченной на перемещение поршня в цилиндре, в случае заполнения его газом при постоянном давлении от нулевого объема V=0 до объема V. Поскольку при заполнении газом цилиндра над газом со стороны окружающей среды была совершена работа, то энергия газа увеличилась на величину этой работы. Это потенциальная энергия давления газа, которая рассчитывается как произведение внешней силы F на перемещение поршня x или как произведение давления газа на изменение его объема от 0 до V

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-46.gif |  |

В итоге получили, что полная энергия такой системы есть сумма U+PV, а это и есть энтальпия H=U+PV.
Таким образом, энтальпия есть полная энергия расширенной системы, представляющая сумму внутренней энергии и внешней – потенциальной энергии давления.

Как любой параметр состояния, энтальпия может быть определена любой парой независимых параметров состояния.
Используя понятие энтальпии, первый закон термодинамики можно записать в виде

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-47.gif | (3.41) |

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-48.gif | (3.42) |

Из выражения (3.41) видно, что энтальпией удобно пользоваться при определении теплоты в изобарных процессах (Р=const) ∂qp=dhр.

Изобарная теплоемкость тела тоже может быть рассчитана с использованием величины изменения энтальпии

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-49.gif | (3.43) |

Необходимо обратить внимание на то, что выражение (3.43) справедливо только для изобарных процессов, т.е. разность энтальпий можно рассчитать как произведение изобарной теплоемкости на изменение температуры только при Р=const dhp=CpdT. В общем случае изменение энтальпии можно представить как полный дифференциал, выраженный через частные производные энтальпии от любой пары независимых параметров состояния. Например, выразим изменение энтальпии через ее зависимость от давления и температуры

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-50.gif | (3.44) |

используя выражение (3.43) для первого слагаемого получим

|  |  |
| --- | --- |
| http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/images/3-51.gif | (3.45) |

При определении энтальпии, как и для внутренней энергии, выбирают начало отсчета. Хотя выбор параметров начала отсчета энтальпии произволен, т.к. в термодинамике важно не абсолютное ее значение, а разность, необходимо иметь в виду, что начало отсчета и внутренней энергии и энтальпии связаны между собой. Так, если uо= 0, то при тех же условиях hо = Роvо > uо.

В практике широко используется диаграмма h, s. Для нее начало отсчета энтальпии и энтропии выбирается при одинаковых параметрах состояния. Используя h, s- диаграмму, легко графически представляются и рассчитываются основные процессы в теплоэнергетике: изобарный, адиабатный, а также оцениваются необратимости на трение и дросселирование.

Литература:

1. Р., Праусниц Дж.Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, пер. с англ., 3 изд., Л., 1982;
2. 2. Шульц М.М., Филиппов В.К., "Ж. Всес. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева", 1982, т. 27, с. 485-94; 3.
3. Панов М.Ю., Белоусов В.П., в сб.: Химия и термодинамика растворов, в. 5, Л., 1982, с. 56-87;
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В.П.Глушко, 3 изд., т. 1-4, М., 1978-82.
5. Интернет ресурс: [http://www.chemport.ru]