

тепла. Химические символы H_2 , O_2 и H_2O в уравнениях такого типа указывают не только химический состав и количество соответствующих веществ, но и обозначают их энтальпии (или внутренние энергии, когда реакция идет при постоянном объеме). Предыдущее уравнение означает, например, что сумма энтальпий газообразных водорода и кислорода больше энтальпии образовавшейся жидкой воды на 287 килоджоулей. Для большей определенности принято заключать химический символ твердого вещества в квадратные, жидкого — в круглые и газообразного — в фигурные скобки. Так, $[H_2O]$, (H_2O) и $\{H_2O\}$ означают энтальпии соответственно моля льда, жидкой воды и водяного пара. В этих обозначениях предыдущее уравнение запишется так:

$$\{H_2\} + \frac{1}{2} \{O_2\} = (H_2O) + 287 \text{ кДж.}$$

3. С уравнениями такого типа можно обращаться как с обычными алгебраическими уравнениями. Они очень удобны при термохимических расчетах. Ввиду закона Гесса они позволяют, например, рассчитывать тепловые эффекты таких реакций, которые трудно или невозможно осуществить в чистом виде. Так, теплота образования газообразной окиси углерода из твердого углерода и кислорода не может быть непосредственно измерена по той простой причине, что углерод никогда не сгорает целиком в окись углерода, а всегда с образованием некоторого количества двуокиси. Для ее определения измеряют, во-первых, теплоту полного сгорания твердого углерода и получают

$$[C] + \{O_2\} = \{CO_2\} + 394 \text{ кДж.}$$

Во-вторых, измеряют теплоту сгорания окиси углерода в двуокись:

$$\{CO\} + \frac{1}{2} \{O_2\} = \{CO_2\} + 283 \text{ кДж.}$$

Вычитая первое уравнение из второго, находим искомую теплоту образования окиси углерода:

$$[C] + \frac{1}{2} \{O_2\} = \{CO\} + 111 \text{ кДж.}$$

§ 18. Теплоемкость

1. *Теплоемкостью тела C называется отношение бесконечно малого количества тепла δQ , полученного телом, к соответствующему приращению dT его температуры:*

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (18.1)$$

Когда масса тела равна единице, теплоемкость называют *удельной* — ее мы будем обозначать малой буквой c . Более удобна *молярная теплоемкость*. Так называют теплоемкость одного моля вещества. Эту величину мы будем обозначать большой буквой C .

Приращение температуры dT не определяет еще полностью того бесконечно близкого состояния, в которое переходит система из заданного состояния. Рассмотрим, например, физически однородное тело, состояние которого полностью определяется двумя параметрами, в качестве которых можно взять объем и температуру. Пусть исходное состояние изображается точкой $M(V, T)$ (рис. 16). Проведем прямую RS , параллельную оси объемов и отстоящую

от точки M на величину dT . Все точки этой прямой изображают состояния с одной и той же температурой $T + dT$, но с различными объемами. Система из состояния M может перейти в различные бесконечно близкие состояния R, N, S, \dots , лежащие на этой прямой. Всем этим переходам соответствует одно и то же повышение температуры, но, вообще говоря, различные количества тепла δQ . Будут разными и теплоемкости системы при таких переходах. Поэтому теплоемкость есть характеристика не одного какого-либо состояния системы, а двух бесконечно близких состояний ее, из которых одно является начальным, а другое конечным. Вместо двух бесконечно близких состояний можно задать одно из них и направление пути перехода системы в бесконечно близкое состояние. Таким образом, теплоемкость не есть функция состояния тела, а является характеристикой *бесконечно малого процесса*, совершаемого телом.

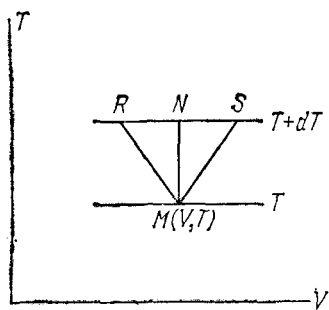


Рис. 16.

2. Придадим этим рассуждениям количественную форму. На основании формул (18.1) и (15.5) можно написать

$$C = \frac{dU + P dV}{dT}.$$

Так как

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

то

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}. \quad (18.2)$$

Объем V зависит не только от температуры T , но и от давления P . В зависимости от того, как меняется давление, отношение $\frac{dV}{dT}$ может принять любое значение. Чтобы придать выражению (18.2) однозначный смысл, надо фиксировать значение этого отношения. Иными словами, надо указать в плоскости VT направление пути, по которому система переходит в бесконечно близкое состояние. Так как это направление может быть любым, то теплоемкость C , вообще говоря, может принимать любые значения от $-\infty$ до $+\infty$. В частности, для изотермического процесса $C = \pm \infty$, так как в этом случае $dT = 0$, $\delta Q \neq 0$. Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$, $C = 0$.

Особое значение имеют теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении, обозначаемые символами C_V и C_P . Если объем остается постоянным, то $dV = 0$, и следовательно,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (18.3)$$

Если же постоянно давление, то отношение $\frac{dV}{dT}$ переходит в частную производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. В этом случае формула (18.2) дает

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (18.4)$$

Для разности теплоемкостей $C_P - C_V$ получаем

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (18.5)$$

Можно написать другое выражение для C_P , которым часто пользуются. Если процесс протекает при постоянном давлении, то на основании определения энтальпии $\delta Q = dI$. Поэтому

$$C_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P. \quad (18.6)$$

3. Формулы (18.3) и (18.6) позволяют установить зависимость теплового эффекта реакции от температуры. С этой целью дифференцируем уравнения (17.1) и (17.2) по температуре и используем формулы (18.3) и (18.6). В результате придем к следующим соотношениям:

$$\frac{dW_V}{dT} = (C_V)_1 - (C_V)_2, \quad (18.7)$$

$$\frac{dW_P}{dT} = (C_P)_1 - (C_P)_2. \quad (18.8)$$

Здесь буквой C с соответствующими индексами обозначены теплоемкости всей системы до и после реакции.

§ 19. Внутренняя энергия идеального газа. Закон Джоуля

1. Чтобы из общих термодинамических соотношений, установленных в предыдущих параграфах, можно было получить конкретные результаты, надо знать, во-первых, уравнение состояния

$$f(P, V, T) = 0. \quad (19.1)$$

Во-вторых, надо знать внутреннюю энергию тела как функцию параметров, определяющих его состояние, например

$$U = U(V, T). \quad (19.2)$$

Зависимость типа (19.2) называется *калорическим уравнением состояния*, в отличие от зависимости типа (19.1), называемой *термическим уравнением состояния*. Оба эти уравнения не могут быть получены теоретически методами формальной термодинамики. Формальная термодинамика заимствует их из опыта.