

# Глава 1. Введение

[к оглавлению](#)

1.1. Термодинамика и ее метод

1.2. Параметры состояния

1.3. Понятие о термодинамическом процессе

1.4. Идеальный газ. Законы идеального газа

1.5. Понятие о смесях. Смеси идеальных газов

1.6. Понятие о теплоемкости

[следующая глава](#)

### 1.1. Термодинамика и ее метод

Термодинамика — наука о закономерностях превращения энергии.

Основы термодинамики были заложены в XIX в., когда в связи с развитием тепловых двигателей возникла необходимость изучения закономерностей превращения теплоты в работу. Но затем метод термодинамики перешагнул пределы теплотехники и нашел широкое применение во многих отраслях физики, химии и других наук.

Термодинамика позволяет установить, в каком направлении могут протекать различные физические и химические процессы в тех или иных системах. Как мы увидим в дальнейшем, термодинамика вскрывает глубокие связи между различными свойствами вещества; в принципе это позволяет, располагая, например, данными по теплоемкости вещества, с помощью термодинамических методов вычислять плотность этого вещества и наоборот.

В отличие от многих областей физики и химии термодинамика не оперирует какими-либо моделями строения вещества и вообще непосредственно не связана с представлением о микроструктуре вещества.

В этом и сила, и слабость термодинамики. Сама по себе термодинамика не может дать каких-либо сведений о свойствах вещества. Но если известны некоторые данные о свойствах веществ или систем, то термодинамические методы позволяют получить интересные и важные выводы.

Принцип построения термодинамики прост. В основу термодинамики положены два основных закона (или, как иногда говорят, начала), установленных опытным путем. Первый закон термодинамики характеризует количественную сторону процессов превращения энергии, а второй закон устанавливает качественную сторону (направленность) процессов, происходящих в физических системах<sup>1)</sup>. Используя только эти два закона, методом строгой дедукции можно получить все основные выводы термодинамики.

Термодинамика применима для всех систем, для которых справедливы законы, лежащие в ее основе. Первый закон термодинамики, как мы увидим далее, представляет собой количественное выражение закона сохранения и превращения энергии и имеет всеобщий характер. Что же касается второго закона, то он основывается на опыте, накопленном при изучении макросистем в пределах, доступных нашему непосредственному наблюдению.

Ниже в этой главе приведены необходимые начальные сведения, понятия и определения, предшествующие собственно термодинамике.

### 1.2. Параметры состояния

Вещества обычно пребывают в одном из трех основных состояний: в виде газа, жидкости или твердого тела<sup>2)</sup>. Очевидно, что одно и то же тело, одно и то же вещество при разных условиях может находиться в различных состояниях. В заданных неизменных условиях рассматриваемое вещество всегда будет

<sup>1)</sup> Ни первый, ни второй законы не опираются на какие-либо предположения о строении вещества: это-то и обеспечивает, как мы уже отмечали выше, большую общность методов термодинамики.

<sup>2)</sup> Иногда считают, что ионизированный газ, именуемый плазмой, представляет собой четвертое состояние вещества.

находиться в одном и том же состоянии, например при атмосферном давлении и температуре 400 °С вода будет существовать только в виде пара, но никак не в виде жидкости или твердого вещества.

Для того чтобы определить конкретные физические условия, при которых мы рассматриваем вещество, и тем самым однозначно определить состояние рассматриваемого вещества, вводят удобные характеристики состояния вещества — так называемые параметры состояния.

Свойства вещества могут быть интенсивными и экстенсивными.

Интенсивными называют свойства, не зависящие от количества вещества в системе (давление, температура и некоторые другие).

Свойства, зависящие от количества вещества, называют экстенсивными. Примером экстенсивных свойств является объем, который изменяется в данных условиях пропорционально количеству вещества: объем 10 кг вещества будет в 10 раз больше, чем объем 1 кг.

Удельные, т.е. отнесенные к массе вещества, экстенсивные свойства приобретают смысл интенсивных свойств. Так, удельный объем, удельная теплоемкость и т.п. могут рассматриваться как интенсивные свойства. Интенсивные свойства, определяющие состояние тела или группы тел — термодинамической системы, — называют термодинамическими параметрами состояния тела (системы).

Наиболее удобными и поэтому наиболее распространенными параметрами состояния являются абсолютная температура, абсолютное давление и удельный объем (или плотность) тела.

Одним из важнейших параметров является абсолютная температура. Температура характеризует тепловое состояние тела. Как хорошо известно из опыта, теплота может самопроизвольно переходить лишь от более нагретых тел к менее нагретым, т.е. от тел с большей температурой к телам с меньшей температурой. Таким образом, температуры тел определяют направление возможного самопроизвольного перехода теплоты между этими телами<sup>1)</sup>.

Измерение температуры производится, например, с помощью термометров. Поскольку физические свойства веществ в большей или меньшей степени зависят от температуры, то в качестве термометра может быть использован прибор, основанный на точном, легко воспроизводимом измерении таких свойств вещества.

Каждый прибор, используемый для измерения температуры, должен быть отградуирован (оттарирован) в соответствии с твердо установленной температурной шкалой. В настоящее время применяют различные температурные шкалы — Цельсия, Фаренгейта, Реомюра, Ренкина, соотношения между которыми приведены в табл. 1.1; наиболее употребительной является международная стоградусная температурная шкала (шкала Цельсия), в которой интервал температур от точки плавления льда до точки кипения воды при атмосферном давлении разбит на сто равных частей (градусов).

Особо важную роль в термодинамике играет так называемая термодинамическая шкала температур, речь о которой будет идти в гл. 3.

Другой важный параметр состояния — абсолютное давление<sup>2)</sup> — представляет собой силу, действующую по нормали к поверхности тела и отнесен-

<sup>1)</sup> Как будет показано ниже (гл. 3), можно осуществить процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, но для осуществления этого процесса необходим другой дополнительный процесс, часто связанный с затратой определенной работы; следовательно, такой процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому не будет уже самопроизвольным.

<sup>2)</sup> Избыточное давление, т.е. разность между абсолютным давлением и барометрическим, не определяет состояния вещества и не является, следовательно, параметром состояния, поскольку зависит также от состояния окружающей среды (давления окружающего воздуха).

## 1.2. Параметры состояния

Т а б л и ц а 1.1. Соотношения между различными температурными шкалами

Наименование шкал	Шкала Цельсия $t, ^\circ\text{C}$	Шкала Ренкина $T, ^\circ\text{Ra}$	Шкала Фаренгейта $t, ^\circ\text{F}$	Шкала Реомюра $t, ^\circ\text{R}$
Шкала Цельсия, $^\circ\text{C}$	—	$\frac{5}{9} T ^\circ\text{Ra} - 273,15$	$\frac{t ^\circ\text{F} - 32}{1,8}$	$1,25 t ^\circ\text{R}$
Шкала Ренкина, $^\circ\text{Ra}$	$1,8 \times (t ^\circ\text{C} + 273,15)$	—	$t ^\circ\text{F} + 459,67$	$1,8(1,25 t ^\circ\text{R} + 273,15)$
Шкала Фаренгейта, $^\circ\text{F}$	$1,8 t ^\circ\text{C} + 32$	$T ^\circ\text{Ra} - 459,67$	—	$\frac{9}{4} t ^\circ\text{R} + 32$
Шкала Реомюра, $^\circ\text{R}$	$0,8 t ^\circ\text{C}$	$0,8 \times (\frac{5}{9} T ^\circ\text{Ra} - 273,15)$	$\frac{4}{9} (t ^\circ\text{F} - 32)$	—

ную к единице площади этой поверхности. Для измерения давления основной единицей является паскаль ( $\text{Па}$ )<sup>1)</sup>, применяются также бар, так называемая техническая атмосфера или просто атмосфера ( $1 \text{ кгс}/\text{см}^2$ ), миллиметр ртутного или водяного столба. Соотношения между различными единицами измерения давления приведены в табл. 1.2.

Удельный объем вещества представляет собой объем, занимаемый единицей массы вещества. Удельный объем  $v$  связан с массой тела  $G$  и его объемом  $V$  следующим очевидным соотношением:

$$v = V/G. \quad (1.1)$$

Удельный объем вещества обычно измеряется в  $\text{м}^3/\text{кг}$  или в  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Плотность

$$\rho = G/V = 1/v \quad (1.2)$$

измеряется обычно в  $\text{кг}/\text{м}^3$  или  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Иногда мы будем употреблять понятие удельного веса вещества. Под удельным весом  $\gamma$  понимают вес вещества в единице его объема. В соответствии со вторым законом Ньютона удельный вес и плотность вещества связаны между собой соотношением

$$\gamma = \rho g = g/v, \quad (1.3)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения.

Т а б л и ц а 1.2. Соотношения между различными единицами измерения давления

Единица	Наименование единицы				
	Па	бар	$\text{кгс}/\text{см}^2$	мм рт. ст.	мм вод. ст.
1 Па	1	$10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$7,5024 \cdot 10^{-3}$	0,102
1 бар	$10^5$	1	1,02	$7,5024 \cdot 10^2$	$1,02 \cdot 10^4$
1 $\text{кгс}/\text{см}^2$	$9,8067 \cdot 10^4$	0,98067	1	735	$10^4$
1 мм рт. ст.	133	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^3$	1	13,6
1 мм вод. ст.	9,8067	$9,8067 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	1

<sup>1)</sup> Напомним, что паскаль представляет собой давление, вызываемое силой 1 Н, равномерно распределенной по поверхности площадью  $1 \text{ м}^2$ . Поскольку  $1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2$ , следовательно,  $1 \text{ Па} = 1 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$ . Наряду с паскалем употребляются более крупные единицы — килопаскаль (кПа) и мегапаскаль (МПа);  $1 \text{ Па} = 10^{-3} \text{ кПа} = 10^{-6} \text{ МПа}$ .

При отсутствии внешних воздействий на систему состояние чистого вещества однозначно определено, если заданы два интенсивных независимых параметра. Любой другой параметр является однозначной функцией двух заданных параметров. Если, например, рассматривается водяной пар при температуре 250 °С и давлении 98 кПа (10 кгс/см<sup>2</sup>), то удельный объем такого пара может иметь только одно значение ( $v = 0,2375 \text{ м}^3/\text{кг}$ ). Таким образом, удельный объем данного вещества однозначно определяется давлением  $p$  и температурой  $T$ , т.е.

$$v = f(p, T). \quad (1.4)$$

Поскольку все параметры состояния «равноправны» при определении состояния вещества, то температура вещества однозначно определяется соотношением

$$T = \varphi(p, v), \quad (1.5)$$

а давление — соотношением

$$p = \psi(T, v). \quad (1.6)$$

Таким образом, любые три параметра состояния (например,  $p$ ,  $v$  и  $T$ ) чистого вещества однозначно связаны между собой. Уравнение, связывающее между собой эти параметры, называют уравнением состояния данного вещества. Соотношения (1.4)—(1.6) можно представить в виде уравнения состояния

$$F(p, v, T) = 0. \quad (1.7)$$

Для каждого вещества характер функциональной связи между  $p$ ,  $v$  и  $T$  (или значения констант, входящих в эту связь) индивидуален и, следовательно, термодинамические свойства описываются своим уравнением состояния.

Связь между параметрами состояния может быть представлена в системе координат  $p$ ,  $v$  и  $T$  в виде так называемой термодинамической поверхности (рис. 1.1, а).

Однако изображение состояний системы (вещества) и процессов, происходящих в системе, в пространственных координатах связано с некоторыми неудобствами. Поэтому обычно применяют системы координат на плоскости, в которых используются какие-либо два (из трех) параметра состояния. При этом значение третьего параметра определяют для каждой пары заданных параметров из уравнения состояния или из эксперимента.

Такого рода системы координат обычно называют диаграммами состояния вещества. Одними из наиболее употребительных диаграмм состояния являются диаграммы с координатами  $p$  и  $v$  ( $p$ ,  $v$ -диаграмма, рис. 1.1, б),  $p$  и  $T$  ( $p$ ,  $T$ -диаграмма, рис. 1.1, в),  $v$  и  $T$  ( $v$ ,  $T$ -диаграмма, рис. 1.1, г). В дальнейшем мы познакомимся с другими диаграммами состояния.

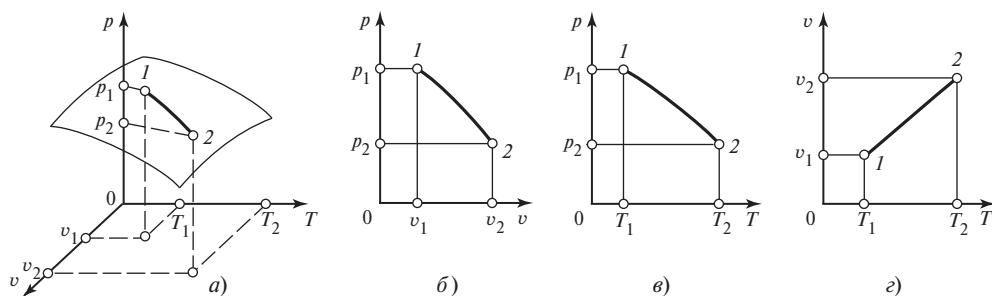


Рис. 1.1

### 1.3. Понятие о термодинамическом процессе

Термодинамической системой будем называть совокупность материальных тел, взаимодействующих как между собой, так и с окружающей средой; все другие материальные тела, находящиеся за пределами границ рассматриваемой системы, принято называть окружающей, или внешней, средой.

Если хотя бы один из параметров состояния меняется, то изменяется состояние системы, т.е. происходит термодинамический процесс, представляющий собой совокупность изменяющихся состояний рассматриваемой системы.

Все процессы, происходящие в термодинамической системе, можно разделить на равновесные и неравновесные. Равновесными называют процессы, представляющие собой непрерывную последовательность равновесных состояний системы (равновесное состояние системы подробно рассматривается в гл. 5; оно характеризуется, в частности, тем, что все части системы имеют одинаковую температуру и одинаковое давление). Неравновесным называют процесс, при протекании которого система не находится в состоянии равновесия (т.е. при протекании процесса различные части системы имеют различные значения температуры, давления, плотности, концентрации и т.п.).

Процесс, протекающий в системе, будет тем ближе к равновесному, чем меньше время выравнивания возмущений равновесного состояния системы, связанных с протеканием этого процесса, по сравнению с характерным временем процесса.

Поясним эти понятия следующим примером. Рассмотрим сосуд, разделенный выдвигающейся перегородкой на две части, в одной из которых находится газ под давлением, а в другой поддерживается вакуум. Если удалить эту перегородку, то в сосуде будет происходить процесс расширения сжатого газа; в результате этого процесса газ займет весь объем сосуда и давление газа по всему объему сосуда выравняется. Этот процесс является типично неравновесным процессом; в течение всего процесса давление газа в различных частях сосуда будет различным: первыми начнут расширяться слои газа, расположенные вблизи перегородки, за ним — следующие слои и т.д.

Если, например, осуществляется процесс сжатия газа, заключенного в цилиндре, с помощью поршня, на который действует внешнее давление, то для сжатия газа нужно, чтобы внешнее давление на поршень было несколько больше, чем давление газа в цилиндре. Объясняется это тем, что при движении поршня с конечной скоростью в первую очередь будут сжиматься те слои заключенного в цилиндре газа, которые расположены вблизи поршня; следовательно, давление в этих слоях будет больше, чем среднее давление газа по всему объему цилиндра. Передача этого вызванного перемещением поршня изменения давления (или, как иногда говорят, возмущения) происходит не мгновенно, а с вполне конечной скоростью<sup>1)</sup>. Пока это возмущение распространяется по всему объему газа в цилиндре, поршень успевает переместиться на некоторое расстояние, давление газа у поршня вновь возрастает и т.д. Движению поршня будет противодействовать именно это повышенное давление — давление того слоя газа, который непосредственно соприкасается с поршнем. Таким образом, в течение процесса сжатия газа от исходного давления до конечного давление газа внутри цилиндра будет различным в различных частях объема, занимаемого газом, и, следовательно, процесс сжатия будет неравновесным: равновесие отсутствует как внутри объема, занимаемого самим сжимаемым газом, так и во всей системе (сжимаемый газ — поршень — внешняя среда, действующая на поршень). Следует заметить также, что дополнительная разница между внешним давлением на поршень и давлением газа в цилиндре обусловлена тем, что поскольку при движении поршня слои сжимаемого в цилиндре газа также движутся с определенными скоростями, то требуется дополнительная сила, сообщаемая слоям газа эти скорости (кинетическая энергия этих слоев газа расходуется на преодоление сил вязкого трения в самом газе и между газом и стенками цилиндра).

<sup>1)</sup> Как будет показано в гл. 8, эта скорость равна скорости распространения звука в среде.

Из сказанного следует, что чем выше скорость протекания процесса, тем, как правило, большая неравномерность имеет место в системе при осуществлении этого процесса. В частности, в рассмотренном процессе сжатия газа в цилиндре различия в давлении газа в разных точках объема цилиндра и соответственно разность давлений по обе стороны поршня будут тем больше, чем выше скорость движения поршня. Если скорость перемещения поршня весьма мала, то и давления газа в различных точках объема цилиндра будут различаться весьма мало; при этом необходимое избыточное давление с внешней стороны поршня также будет весьма мало. Иными словами, чем меньше скорость осуществления процесса, тем ближе этот процесс к равновесному.

Любой реальный процесс является в большей или меньшей степени неравновесным. Однако в принципе эта неравновесность может быть сделана сколь угодно малой в результате уменьшения скорости осуществления процесса. Таким образом, равновесный процесс является предельным случаем неравновесного процесса при стремлении скорости этого процесса к нулю, поэтому равновесные процессы иногда называют квазистатическими.

В дальнейшем под словом «процесс» мы будем понимать равновесный процесс. В случае, когда будут рассматриваться неравновесные процессы, это будет специально оговариваться.

Если система состоит из чистого вещества, то ее состояния, как сказано выше, изображаются некоторой поверхностью в системе координат  $p, v, T$ . Процесс перехода такой системы из состояния 1 (где вещество имеет параметры  $p_1, v_1$  и  $T_1$ ) в состояние 2 (с параметрами  $p_2, v_2$  и  $T_2$ ) графически будет изображаться некоторой кривой 1-2 на поверхности состояния данного вещества (см. рис. 1.1, а).

Линию 1-2, изображающую изменение параметров в процессе, называют кривой процесса. Каждая точка кривой процесса характеризует равновесное состояние системы. Графически могут быть изображены лишь процессы, представляющие собой непрерывную последовательность равновесных состояний системы, т.е. равновесные процессы.

Понятно, что кривые процесса могут быть изображены и на плоских диаграммах состояния. На рис. 1.1, б, в и г изображены  $p, v$ -,  $p, T$ - и  $v, T$ -диаграммы, в которых спроектирована кривая процесса 1-2 с поверхности состояния, показанная на рис. 1.1, а.

Равновесный процесс, в течение которого температура системы сохраняется постоянной, называют изотермическим. Примером изотермического процесса может служить процесс кипения чистой воды в открытом сосуде: до тех пор пока вся вода не выкипит из сосуда, температура воды остается практически постоянной (если атмосферное давление не меняется в процессе кипения).

Равновесный процесс, протекающий при постоянном давлении, называют изобарным. В качестве примера изобарного процесса можно привести нагрев воды, находящейся в открытом сосуде; давление воды в этом случае остается постоянным и равным атмосферному, тогда как температура воды растет и плотность воды изменяется.

Равновесный процесс, протекающий при постоянном объеме, называют изохорным. Пример изохорного процесса — нагрев воды в герметически закрытом сосуде. Объем сосуда в процессе нагрева сохраняется практически постоянным (если пренебречь некоторым расширением сосуда вследствие нагрева), тогда как температура воды в сосуде растет и давление воды увеличивается.

Равновесный процесс, в котором к термодинамической системе не подводится от окружающей среды (и не отводится в окружающую среду) теплота, называют адиабатным; в нем отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой. Чем меньше теплопроводность изоляции системы, тем в большей степени процесс приближается к адиабатному.

Кривую изотермического процесса называют изотермой, кривую изобарного процесса — изобарой, кривую изохорного процесса — изохорой, кривую адиабатного процесса — адиабатой.

В дальнейшем мы познакомимся с другими равновесными термодинамическими процессами.

к оглавлению Главы 1

### 1.4. Идеальный газ. Законы идеального газа

В XVII—XIX вв. исследователями, изучавшими поведение газов при давлениях, близких к атмосферному, эмпирическим путем был установлен ряд важных закономерностей.

В 1662 г. Р. Бойлем, а в 1676 г. независимо от него Э. Мариоттом было показано, что *при постоянной температуре произведение давления газа на его объем постоянно*, т.е. в изотермическом процессе расширения или сжатия газа

$$pV = \text{const.} \quad (1.8)$$

Соотношение (1.8) носит название закона Бойля—Мариотта.

В 1802 г. Ж. Гей-Люссак установил, что *если давление газа в процессе нагрева поддерживать неизменным (т.е. осуществлять изобарный процесс), то объем газа при нагреве будет увеличиваться с ростом температуры*, причем эта зависимость оказывается линейной и имеет вид

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad (1.9)$$

Это соотношение названо законом Гей-Люссака. Здесь  $V_0$  — объем газа при температуре  $0^\circ\text{C}$ ;  $V$  — объем газа при температуре  $t^\circ\text{C}$ , а  $\alpha$  — температурный коэффициент объемного расширения газа. Было показано, что при достаточно низких давлениях значение  $\alpha$  оказывается одинаковым для различных газов, т.е. все газы имеют одинаковый температурный коэффициент объемного расширения, равный приблизительно  $\alpha = 1/273 = 0,00366^\circ\text{C}^{-1}$ ; современными точными измерениями установлено, что  $\alpha = 0,003661^\circ\text{C}^{-1}$ .

Если  $V_1$  и  $V_2$  — объемы газа при температурах соответственно  $t_1$  и  $t_2$  при одном и том же давлении  $p = \text{const}$ , то из уравнения (1.9) следует:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1/\alpha + t_2}{1/\alpha + t_1}. \quad (1.10)$$

Рассмотрим теперь процесс нагрева газа, протекающий в сосуде неизменного объема (изохорный процесс). Этот процесс также описывается законом Гей-Люссака в следующем виде:

$$p = p_0(1 + \alpha t), \quad (1.11)$$

где  $p_0$  и  $p$  — давления газа при температурах соответственно  $0$  и  $t^\circ\text{C}$ .

Если  $p_1$  и  $p_2$  — давления газа при температурах соответственно  $t_1$  и  $t_2$  при одном и том же объеме сосуда  $V = \text{const}$ , то из уравнения (1.11) следует:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1/\alpha + t_2}{1/\alpha + t_1}. \quad (1.12)$$

Введем следующее обозначение:

$$T = 1/\alpha + t. \quad (1.13)$$

Поскольку, как отмечено выше,  $\alpha = 0,003661^\circ\text{C}^{-1}$ , то

$$T = 273,15 + t,^\circ\text{C}. \quad (1.14)$$



Величина  $T$  имеет размерность температуры, и ее следует рассматривать как температуру, отсчитанную по шкале, отличающейся от стоградусной шкалы Цельсия тем, что нуль отсчета шкалы расположен ниже, при температуре  $-273,15^\circ\text{C}$ . Температуру, отсчитанную по этой шкале, называют абсолютной температурой и обозначают  $K$ . Как мы увидим в дальнейшем (гл. 3), понятие абсолютной температуры имеет глубокий физический смысл и является одним из фундаментальных понятий термодинамики.

Очевидно, что, используя понятие абсолютной температуры, мы можем записать уравнения (1.10) и (1.12) следующим образом:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1.15)$$

или

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.16)$$

Рассмотрим теперь последовательность двух термодинамических процессов — изотермического процесса  $1-m$  и изобарного процесса  $2-m$  (рис. 1.2). Сжатие газа в изотермическом процессе  $1-m$  описывается уравнением закона Бойля—Мариотта

$$p_1 v_1 = p_m v_m \quad (1.17)$$

(здесь  $v_1$  и  $v_m$  — удельные объемы), а последующий нагрев газа в изобарном процессе  $2-m$  подчиняется закону Гей-Люссака

$$\frac{v_m}{v_2} = \frac{T_m}{T_2}. \quad (1.18)$$

Поскольку процесс  $1-m$  является изотермическим, то очевидно, что  $T_1 = T_m$  и, следовательно, из (1.18) получаем:

$$v_m = v_2 \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.19)$$

Так как процесс  $2-m$  изобарный, то  $p_m = p_2$ . С учетом этого обстоятельства получаем из уравнений (1.17) и (1.19):

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}. \quad (1.20)$$

Аналогично, переведя газ каким-либо образом в любое третье состояние с параметрами  $p_3$ ,  $v_3$  и  $T_3$ , можно показать, что

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} = \text{const}. \quad (1.21)$$

Таким образом, для любого состояния газа с параметрами  $p$ ,  $v$  и  $T$ , подчиняющегося указанным двум законам, можно установить:

$$\frac{pv}{T} = \text{const}. \quad (1.22)$$

Постоянная величина в уравнении (1.22) не зависит от состояния газа. Она зависит только от свойств газа и является индивидуальной для каж-

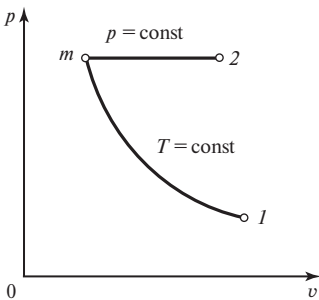


Рис. 1.2

дого газа. Называют ее газовой постоянной. Обозначив газовую постоянную  $R$ , запишем уравнение (1.22) в следующем виде:

$$pv = RT. \quad (1.23)$$

Таким образом, мы получили уравнение, однозначно связывающее между собой параметры  $p$ ,  $v$  и  $T$  газа, т.е. уравнение состояния идеального газа. Это уравнение называют уравнением Клапейрона.

Выше было отмечено, что законы Бойля—Мариотта и Гей-Люссака, на основе которых получено уравнение (1.23), сформулированы в результате экспериментального изучения процессов в газах при небольших давлениях.

Разумеется, приборы, которыми пользовались в своих экспериментах Бойль, Мариотт, Гей-Люссак, были менее точными, чем современные манометры и термометры. В этой связи, естественно, возникает вопрос: насколько точны приведенные выше газовые законы?

Прецизионные эксперименты позволили установить, что в действительности поведение газов даже при невысоких давлениях несколько отклоняется от описываемого уравнением (1.23). Однако чем меньше плотность, тем более точно уравнение (1.23) описывает поведение газа.

Газ, строго подчиняющийся уравнению (1.23), называют идеальным газом, а уравнение (1.23) носит название уравнения состояния идеального газа.

Реальный газ по своим свойствам тем ближе к идеальному, чем ниже плотность газа.

Уравнение (1.23) может быть выведено методом кинетической теории газов, если предположить, что молекулы газа представляют собой материальные точки, а взаимное притяжение между молекулами отсутствует. Этот вывод обычно приводится в курсах общей физики.

Таким образом, представление об идеальном газе основано на том, что:

- идеальный газ строго подчиняется уравнению Клапейрона (основное определение идеального газа);
- идеальный газ — это предельное состояние реального газа при  $p \rightarrow 0$ ;
- идеальный газ — это газ, молекулы которого рассматриваются как материальные точки, взаимодействие которых между собой ограничено соударениями.

Реальный газ тем больше отличается от идеального, чем выше его плотность. С молекулярно-кинетических позиций «неидеальность» газа обусловлена наличием у молекул собственного объема и существованием имеющего весьма важный характер межмолекулярного взаимодействия.

Какой же смысл имеет введение понятия идеального газа? Во-первых, на практике очень часто приходится иметь дело с газами при невысоких давлениях, и с вполне приемлемой точностью технические расчеты разного рода газовых процессов при этих давлениях можно выполнить, используя уравнение состояния идеального газа.

Во-вторых, понятие об идеальном газе и законы идеального газа оказываются полезными в качестве предела законов реального газа. Это важно в методическом и главным образом в практическом отношениях: впоследствии будет показано, что многие величины, характеризующие свойства реального газа (например, теплоемкость реального газа), целесообразно рассматривать как сумму этих величин для идеального газа и некоторой поправки, учитывающей неидеальность газа. Такой подход оказывается иногда чрезвычайно плодотворным.

Рассмотрим два равных объема  $V$  двух разных идеальных газов, которые обозначим I и II (рис. 1.3). Предположим, что в первом объеме, заполненном газом I, содержится  $N_1$  молекул этого газа при давлении  $p_1$  и температуре  $T_1$ ;

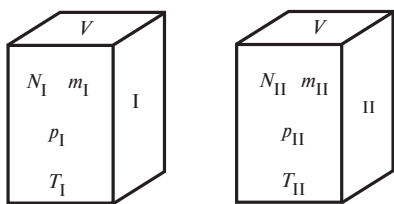


Рис. 1.3

будем считать также, что масса одной молекулы газа I равна  $m_I$ . Соответственно во втором объеме, заполненном газом II, число молекул равно  $N_{II}$ , давление в объеме  $p_{II}$ , температура  $T_{II}$ , а масса одной молекулы газа II равна  $m_{II}$ . Допустим теперь, что давления и температуры газов в обоих объемах одинаковы.

**Закон Авогадро.** А. Авогадро в 1811 г. выдвинул положение, известное теперь под названием закона Авогадро: *в равных объемах разных идеальных газов, находящихся при одинаковых температурах и одинаковых давлениях, заключено равное число молекул.*

Из закона Авогадро вытекает важное следствие. Очевидно, что масса газа I в первом объеме может быть определена следующим образом:

$$G_I = N_I m_I, \quad (1.24)$$

а масса газа II во втором объеме

$$G_{II} = N_{II} m_{II}; \quad (1.25)$$

отсюда

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{N_I m_I}{N_{II} m_{II}}. \quad (1.26)$$

Понятно, что отношение масс молекул  $m_I/m_{II}$  равно отношению молекулярных масс этих газов  $\mu_I/\mu_{II}$ . В соответствии с законом Авогадро  $N_I = N_{II}$ , и, таким образом, из (1.26) следует:

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{\mu_I}{\mu_{II}}, \quad (1.27)$$

т.е. отношение масс разных идеальных газов, заключенных в равных объемах и находящихся при равных давлениях и температурах, равно отношению молекулярных масс этих газов.

Введем теперь понятие о моле и киломоле. Моль определяется как количество вещества, в котором содержится столько структурных элементов, сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$  (соответственно киломоль — в 12 кг этого изотопа). Так, например, киломоль кислорода ( $\text{O}_2$ ) равен 32 кг, киломоль углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) — 44 кг и т.д. Понятно, что 1 кмоль = 1000 моль.

Сформулируем второе следствие из закона Авогадро, обратное первому: массовые количества разных находящихся при одинаковых температурах и давлениях газов, относящиеся между собой как молекулярные массы, имеют одинаковые объемы. На этом основании можно заключить, что объемы молей разных газов, взятых при одинаковых давлениях и температурах, равны между собой. Если  $v$  — удельный объем газа, а  $\mu$  — относительная молекулярная масса, то объем моля (так называемый мольный объем) равен  $\mu v$ . Итак, для различных идеальных газов при равных температурах и давлениях

$$\mu v = \text{const}. \quad (1.28)$$

В соответствии с законом Авогадро очевидно, что киломоль любого идеального газа содержит одно и то же число молекул. Это число называют числом Авогадро ( $N_\mu$ ). Экспериментальным путем установлено его численное значение:  $N_\mu = 6,022045 \cdot 10^{26}$  кмоль $^{-1}$ .

Определим объем одного киломоля идеального газа для так называемых нормальных физических условий (как известно из общего курса физики, нормальным физическим условиям соответствуют давление 760 мм рт. ст. = 101,325 кПа и температура 0 °С). Поскольку величина  $\mu v$  при данных  $p$  и  $T$  не зависит от вида газа, то для ее определения можно использовать данные по удельному объему любого идеального газа. Сделаем это, например, для кислорода. Молекулярная масса кислорода  $\mu = 32$ , а его удельный объем, подсчитанный по уравнению Клапейрона,  $v = 0,700 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Отсюда

$$\mu v = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (1.29)$$

Таким образом, объем одного моля, одинаковый в одних и тех же условиях для всех идеальных газов, при нормальных условиях равен  $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

Иногда бывает удобно массу газа выражать в молях или в киломолях. Если обозначить число молей (или киломолей) газа  $M$ , то

$$G = \mu M. \quad (1.30)$$

**Универсальная газовая постоянная.** Перейдем теперь к вопросу об определении газовой постоянной  $R$  в уравнении (1.23). Величину  $R$  нетрудно вычислить, зная параметры любого состояния газа.

Будем считать известным состояние газа при нормальных условиях. Тогда после подстановки в уравнение Клапейрона (1.23) значений  $p = 101\,325 \text{ Па}$  и  $T = 273,15 \text{ К}$  получим:

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{101\,325}{273,15} v = 371 v. \quad (1.31)$$

После подстановки в уравнение (1.31) значения удельного объема из уравнения (1.29) получим:

$$R = \frac{8314}{\mu}. \quad (1.32)$$

Подставляя полученное значение газовой постоянной в уравнение (1.23), получаем:

$$pv = \frac{8314}{28} T, \text{ или } p\mu v = 8314T. \quad (1.33)$$

Уравнение (1.33) является уравнением состояния идеального газа для одного киломоля, а число 8314 — газовой постоянной, отнесенной к одному киломолю газа. Это значение одинаково для всех газов; его называют универсальной газовой постоянной и обозначают  $\mu R$ . Единица измерения универсальной постоянной Дж/(кмоль · К)<sup>1)</sup>.

Из уравнения (1.33) следует, что газовые постоянные отдельных газов  $R$  определяются по значению их относительной молекулярной массы. Так, для азота ( $\mu_{\text{N}_2} = 28$ ) газовая постоянная

$$R_{\text{N}_2} = \frac{8314}{28} = 297 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

<sup>1)</sup> Более точное значение универсальной газовой постоянной  $\mu R = 8314,41 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ . Иногда величину  $\mu R$  выражают в других единицах:  $\mu R = 847,83 \text{ кгс} \cdot \text{м}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$  или  $\mu R = 1,98719 \text{ ккал}_{\text{тх}}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}) = 1,98586 \text{ ккал}_{\text{инт}}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$  (о различии в значениях  $\text{ккал}_{\text{тх}}$  и  $\text{ккал}_{\text{инт}}$  см. на с. 30). Величину  $k = \mu R/N_{\mu}$  называют постоянной Больцмана ( $k = 8314,41/6,022045 \cdot 10^{26} = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К} = 1,380662 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}/\text{К}$ ).

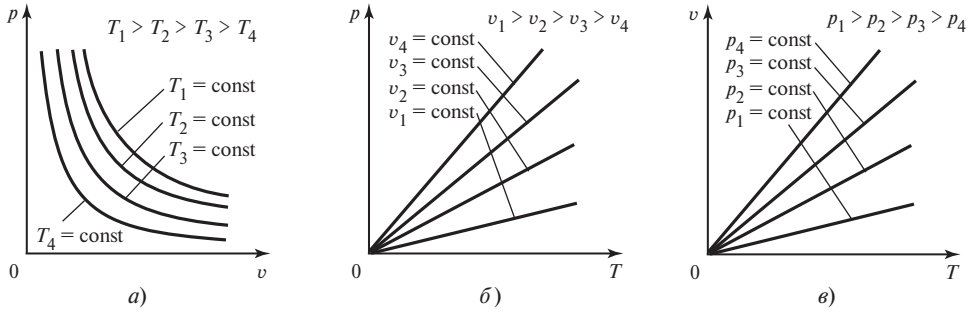


Рис. 1.4

В уравнении Клапейрона индивидуальные свойства каждого данного идеального газа определяются значением его газовой постоянной.

Из сказанного выше очевидно, что уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона) может быть представлено в следующих видах:

для 1 кг газа — (1.23)

$$pv = RT;$$

для  $G$  кг газа с учетом, что  $Gv = V$ ,

$$pV = GRT;$$

для одного моля газа

$$p\mu v = \mu RT.$$

Рассмотрим теперь, как выглядят в  $p, v$ -,  $p, T$ - и  $v, T$ -диаграммах изотермы, изобары и изоchoры идеального газа (рис. 1.4).

Так как при  $T = \text{const}$  для идеального газа  $pv = \text{const}$ , то очевидно, что в  $p, v$ -диаграмме изотерма имеет вид равнобокой гиперболы (рис. 1.4, а). При этом чем выше температура  $T$ , тем выше в  $p, v$ -диаграмме расположена изотерма.

Из уравнения (1.23) следует, что для идеального газа изоchoры в  $p, T$ -диаграмме и изобары в  $v, T$ -диаграмме имеют вид прямых, исходящих из начала координат (рис. 1.4, б и в). Из (1.23) следует:

$$p = \frac{R}{v} T,$$

т.е. угловой коэффициент изоchoры в  $p, T$ -диаграмме равен  $R/v$ , и, следовательно, чем выше значение  $v$ , тем с меньшим наклоном идет изоchoра.

Аналогично из  $v = RT/p$  следует, что угловой коэффициент изобары в  $v, T$ -диаграмме равен  $R/p$  и, значит, чем выше  $p$ , тем меньше наклон изобары.

к оглавлению Главы 1

## 1.5. Понятие о смесях. Смеси идеальных газов

**Чистые вещества и смеси.** В термодинамике часто используются понятия чистого вещества и смеси (раствора). Чистым веществом называют вещество, все молекулы которого одинаковы. Смесь, состоящая из нескольких чистых веществ, называется раствором. Чистыми веществами являются, например, вода, этиловый спирт, азот, аммиак, хлористый натрий, железо. Примерами смесей могут служить воздух, состоящий из азота, кислорода и других газов, водоаммиачные растворы, водные растворы этилового спирта, различные сплавы металлов. Чистые вещества, составляющие смесь, называются компонентами.

**Определение состава смеси.** Одной из важнейших характеристик смеси является ее состав. В большинстве случаев состав смеси определяется посредством массовых и мольных долей отдельных компонентов, входящих в смесь.

Рассмотрим смесь, состоящую из  $G_1$  кг первого компонента,  $G_2$  кг второго компонента,  $G_3$  кг третьего компонента и т.д. Общее массовое количество смеси, состоящей из  $n$  компонентов, будет равно:

$$G = \sum_{i=1}^n G_i. \quad (1.34)$$

Массовой долей каждого компонента называют отношение массы данного компонента к массе всей смеси:

$$c_i = G_i / G. \quad (1.35)$$

Из уравнений (1.34) и (1.35) следует:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1. \quad (1.36)$$

Следовательно, массовая доля может быть определена долей килограмма данного компонента, содержащейся в 1 кг смеси.

Для смеси, состоящей из двух компонентов (такая смесь называется бинарной),

$$c_1 + c_2 = 1,$$

и поэтому состав смеси вполне определен, если известна массовая доля одного из компонентов. Как правило, массовую долю второго компонента в бинарной смеси обозначают  $c$ , тогда, очевидно, массовая доля первого компонента равна  $1 - c$ . Таким образом, для бинарной смеси

$$(1 - c) = \frac{G_1}{G_1 + G_2} = \frac{G_1}{G}, \quad c = \frac{G_2}{G_1 + G_2} = \frac{G_2}{G}. \quad (1.37)$$

В некоторых случаях состав смеси удобнее определять посредством мольных долей. Мольной долей компонента в смеси называют отношение количества молей рассматриваемого компонента к общему количеству молей смеси.

Пусть смесь состоит из  $M_1$  молей первого компонента,  $M_2$  молей второго компонента,  $M_3$  молей третьего компонента и т.д. Число молей смеси будет равно:

$$M = \sum_{i=1}^n M_i, \quad (1.38)$$

а мольная доля  $i$ -го компонента

$$N_i = M_i / M. \quad (1.39)$$

В соответствии с уравнениями (1.35) и (1.39)

$$\sum_{i=1}^n N_i = 1. \quad (1.40)$$

Таким образом, мольной долей данного компонента в смеси можно назвать количество молей (долю моля этого компонента) в одном моле смеси.

Для бинарной смеси:

$$N_1 + N_2 = 1.$$

Подобно тому, как это сделано для массовых долей, в дальнейшем будем обозначать  $N$  мольную долю второго компонента в бинарной смеси, а мольную долю первого компонента  $1 - N$ . Тогда

$$(1 - N) = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{M_1}{M}; \quad N = \frac{M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M_2}{M}. \quad (1.41)$$

Между массовыми и мольными долями существует связь, позволяющая при необходимости выразить одни доли через другие. Для нахождения этой связи рассмотрим смесь, состоящую из произвольного числа компонентов. Если обозначить  $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_n$  относительные молекулярные массы соответственно первого, третьего и последующих компонентов смеси, то массовая доля  $i$ -го компонента смеси  $c_i$  может быть выражена через мольные доли следующим образом:

$$c_i = \frac{G_i}{\sum_{i=1}^n G_i} = \frac{M_i \mu_i}{\sum_{i=1}^n M_i \mu_i} = \frac{\left(\frac{M_i}{M}\right) \mu_i}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{M} \mu_i} = \frac{N_i \mu_i}{\sum_{i=1}^n N_i \mu_i}. \quad (1.42)$$

Выражение для определения мольной доли  $N_i$  любого  $i$ -го компонента смеси, если известны массовые доли компонентов, входящих в данную смесь, имеет вид

$$N_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^n M_i} = \frac{\frac{G_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{G_i}{\mu_i}} = \frac{\frac{G_i}{G} \frac{1}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{G_i}{G} \frac{1}{\mu_i}} = \frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\mu_i}}. \quad (1.43)$$

Для бинарной смеси из уравнений (1.42) и (1.43) следует: для первого компонента

$$(1 - c) = \frac{(1 - N)\mu_1}{(1 - N)\mu_1 + N\mu_2}$$

и

$$(1 - N) = \frac{\frac{1 - c}{\mu_1}}{\frac{1 - c}{\mu_1} + \frac{c}{\mu_2}} = \frac{(1 - c)\mu_2}{(1 - c)\mu_2 + c\mu_1}; \quad (1.44)$$

для второго компонента

$$c = \frac{N\mu_2}{(1 - N)\mu_1 + N\mu_2}$$

и

$$N = \frac{\frac{c}{\mu_2}}{\frac{1 - c}{\mu_1} + \frac{c}{\mu_2}} = \frac{\frac{c}{\mu_1}}{(1 - c)\mu_2 + c\mu_1}. \quad (1.45)$$

**Смеси идеальных газов. Закон Дальтона.** Частными случаями смесей (растворов) являются смеси различных газов — так называемые газовые смеси. При этом большой интерес представляет рассмотрение такой газовой смеси, каждый из компонентов которой может рассматриваться как идеальный газ. Представление о компонентах смеси как об идеальных газах оказывается хорошим при-

ближением для многих реальных газовых смесей при невысоких давлениях; среди таких газовых смесей наиболее важной для практики является воздух.

Основным законом, определяющим поведение газовой смеси, является закон Дальтона: *каждый отдельный газ ведет себя в газовой смеси так, как будто он один при температуре смеси занимает весь объем смеси*. Иными словами: каждый отдельный газ, входящий в газовую смесь, имеет такое давление, какое он имел бы, если бы он один занимал весь объем газовой смеси. Это давление называют парциальным давлением данного газа и обозначают для каждого газа соответственно  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ . На первый взгляд, это может показаться удивительным — для поведения данного газа безразлично, есть ли в этом объеме еще какие-либо газы или же он один заполняет этот объем. Однако ничего удивительного в этом нет, ведь речь идет об идеальных газах, а, как отмечено выше, молекулы идеального газа представляют собой, по определению, материальные точки, не имеющие объема и не взаимодействующие друг с другом каким-либо способом, кроме соударений. Чем выше давление смеси, т.е. чем дальше газы от идеального состояния, тем большие отклонения от закона Дальтона наблюдаются в поведении газовой смеси.

Закон Дальтона может быть представлен и в следующей формулировке: сумма парциальных давлений идеальных газов, входящих в газовую смесь, равна полному давлению газовой смеси:

$$p_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n p_i. \quad (1.46)$$

Закон Дальтона находит широкое применение при описании различных газовых смесей; он будет неоднократно использован нами в дальнейшем (см. гл. 5, 14 и др.).

**Состав идеально-газовой смеси. Объемные доли.** Если компонент идеально-газовой смеси при температуре смеси находится не под своим парциальным давлением, а под полным давлением смеси, то его объем в этом случае равен  $V_i$ , эту величину называют приведенным объемом  $i$ -го газа; отношение приведенного объема к объему смеси называют объемной долей данного компонента:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{см}}}. \quad (1.47)$$

Приведенный объем определяется по закону Бойля—Мариотта

$$p_{\text{см}} V_i = p_i V_{\text{см}},$$

где  $p_{\text{см}}$  и  $V_{\text{см}}$  — давление и объем смеси;

$$\sum_{i=1}^n p_{\text{см}} V_i = \sum_{i=1}^n p_i V_{\text{см}},$$

отсюда

$$p_{\text{см}} \sum_{i=1}^n V_i = V_{\text{см}} \sum_{i=1}^n p_i.$$

Так как

$$p_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n p_i,$$

то

$$V_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n V_i, \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^n r_i = 1. \quad (1.48)$$



Таким образом, полный объем газовой смеси равен сумме приведенных объемов ее компонентов.

Если газовая смесь состоит из  $M_1, M_2, \dots, M_i$  молей разных газов, то объемная доля  $i$ -го газа равна:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{см}}} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} = \frac{M_i \mu_i \nu_i}{\sum_{i=1}^n M_i \mu_i \nu_i}; \quad (1.49)$$

так как для всех газов, входящих в газовую смесь и приведенных к одному и тому же давлению  $p_{\text{см}}$  и одной и той же температуре  $T_{\text{см}}$ , объем молей одинаков, то

$$r_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^n M_i} = \frac{M_i}{M_{\text{см}}} = N_i. \quad (1.50)$$

Таким образом, для идеально-газовой смеси объемная доля компонента равна его мольной доле.

В этой связи очевидно, что уравнения (1.42) и (1.43) могут быть записаны следующим образом:

$$c_i = \frac{r_i \mu_i}{\sum_{i=1}^n r_i \mu_i} \quad (1.51)$$

и

$$r_i = \frac{c_i / \mu_i}{\sum_{i=1}^n (c_i / \mu_i)}. \quad (1.52)$$

**Кажущаяся молекулярная масса смеси.** При расчетах с идеально-газовыми смесями удобно пользоваться так называемой кажущейся молекулярной массой смеси, являющейся отношением массы смеси к суммарному количеству молей компонентов:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{G_{\text{см}}}{M_{\text{см}}}. \quad (1.53)$$

С учетом (1.30), (1.35) и (1.38)

$$\mu_{\text{см}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (c_i / \mu_i)} \quad (1.54)$$

и

$$\mu_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i \mu_i. \quad (1.55)$$

**Газовая постоянная смеси.** Очевидно, что уравнение Клапейрона для  $i$ -го компонента идеально-газовой смеси, занимающей объем  $V_{\text{см}}$ , запишется следующим образом:

$$p_i V_{\text{см}} = G_i R_i T_{\text{см}}.$$

Записав эти уравнения для всех  $i$  компонентов смеси и просуммировав их левые и правые части, получим:

$$V_{\text{см}} \sum_{i=1}^n p_i = T_{\text{см}} \sum_{i=1}^n G_i R_i. \quad (1.56)$$

В соответствии с законом Дальтона  $\sum_{i=1}^n p_i = p_{\text{см}}$ ; отсюда получаем:

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = T_{\text{см}} \sum_{i=1}^n G_i R_i. \quad (1.57)$$

С другой стороны, очевидно, что для идеально-газовой смеси в целом уравнение Клапейрона можно записать в виде

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = G_{\text{см}} R_{\text{см}} T_{\text{см}}, \quad (1.58)$$

где  $R_{\text{см}}$  — газовая постоянная смеси.

Из (1.57) и (1.58) следует, что

$$R_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n G_i R_i}{G_{\text{см}}} = \sum_{i=1}^n c_i R_i. \quad (1.59)$$

Поскольку

$$R_i = \frac{8314}{\mu_i},$$

то из (1.59) получаем:

$$R_{\text{см}} = 8314 \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\mu_i}, \quad (1.60)$$

откуда с учетом (1.54), как и следовало ожидать,

$$R_{\text{см}} = \frac{8314}{\mu_{\text{см}}}. \quad (1.61)$$

Заменяя  $\mu_{\text{см}}$  с помощью соотношения (1.55), имеем:

$$R_{\text{см}} = \frac{8314}{\sum_{i=1}^n r_i \mu_i}. \quad (1.62)$$

**Определение парциальных давлений.** Так как  $p_i V_{\text{см}} = p_{\text{см}} V_i$  и  $V_i / V_{\text{см}} = r_i$ , то  $p_i = r_i p_{\text{см}}$  и

$$p_i / p_{\text{см}} = r_i = N_i. \quad (1.63)$$

к оглавлению Главы 1

## 1.6. Понятие о теплоемкости

Теплоемкостью тела называют количество теплоты, необходимой для нагрева тела на один градус.

Из этого определения следует, что теплоемкость вещества является экстенсивным свойством тела. В самом деле, теплоемкость данного тела тем больше, чем больше вещества содержит это тело: теплоемкость 10 кг воды в 5 раз больше теплоемкости 2 кг воды.

Теплоемкость единицы количества вещества называют удельной теплоемкостью. В соответствии со сказанным в § 1.2 очевидно, что удельная теплоемкость является интенсивным свойством, т.е. она не зависит от количества вещества в системе.

Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать только удельные теплоемкости, то для простоты будем называть удельную теплоемкость просто теплоемкостью.

**Средняя и истинная теплоемкость.** Будем обозначать теплоемкость символом  $c$ <sup>1)</sup>. Из приведенного определения теплоемкости следует:

$$c = \frac{q_{1-2}}{t_2 - t_1}, \quad (1.64)$$

где  $t_1$  — начальная температура;  $t_2$  — конечная температура;  $q_{1-2}$  — теплота, подведенная к единице массы вещества в процессе нагрева от температуры  $t_1$  до температуры  $t_2$ .

Теплоемкость не является постоянной величиной. Она изменяется с изменением температуры, причем эта зависимость может быть весьма значительной. Поэтому теплоемкость, определяемую соотношением (1.64), называют *средней теплоемкостью*<sup>2)</sup> в интервале температур  $t_1$  —  $t_2$  в отличие от так называемой *истинной теплоемкости*, которую определяют как производную от количества теплоты, подводимой к телу в процессе его нагрева, по температуре этого тела:

$$c = dq / dt, \quad (1.65)$$

отсюда

$$q_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} c dt. \quad (1.66)$$

Если изобразить графически зависимость количества теплоты, подведенной к телу, от температуры (рис. 1.5), то очевидно, что вследствие переменности теплоемкости линия  $q = f(t)$  не будет прямой.

В соответствии с (1.66) средняя теплоемкость  $c_m$  на графике  $q = f(t)$  может быть интерпретирована как тангенс угла между секущей, проходящей через точки 1 и 2, и осью абсцисс, т.е.  $\text{tg } \beta$ , а истинные теплоемкости в состояниях 1 и 2 — как  $\text{tg } \alpha_1$  и  $\text{tg } \alpha_2$ .

Зная зависимость истинной теплоемкости от температуры, нетрудно определить среднюю теплоемкость в данном интервале температур:

$$c_m = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c dt}{t_2 - t_1}. \quad (1.67)$$

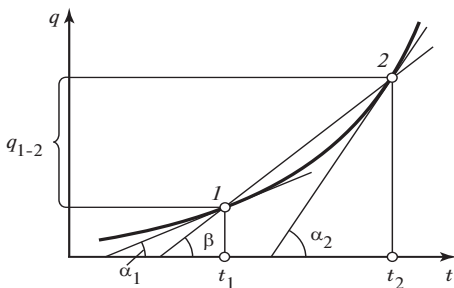


Рис. 1.5

<sup>1)</sup> Не смешивать с обозначением массовой доли смеси!

<sup>2)</sup> Среднюю теплоемкость обычно обозначают символами  $c_m$  или  $c_m|_{t_1}^{t_2}$  (второй символ указывает, для какого интервала температур приведено значение средней теплоемкости).

**Массовая, мольная и объемная теплоемкость.** Массовой теплоемкостью ( $c$ ) называют количество теплоты, необходимой для изменения температуры единицы массы вещества (обычно 1 кг или 1 г) на  $1^\circ\text{C}$ .

Мольной теплоемкостью ( $\mu c$ ) называют теплоемкость, отнесенную к одному молю (или киломолю) вещества.

Объемной теплоемкостью ( $C$ ) называют теплоемкость, отнесенную к единице объема вещества (обычно  $1\text{ м}^3$ ).

Очевидно, что

$$C = \rho c, \quad (1.68)$$

где  $\rho$  — плотность вещества.

Наиболее часто на практике используется понятие массовой, или удельной, теплоемкости, которую в дальнейшем будем называть просто теплоемкостью.

**Зависимость теплоемкости от процесса.** В зависимости от характера процесса подвода теплоты количество теплоты, которое необходимо подвести к телу для того, чтобы повысить его температуру на 1 градус, будет различным. Поэтому, когда мы говорим о теплоемкости, следует оговориться, о каком процессе подвода теплоты к данному веществу идет речь.

Иными словами, величина  $q$ , фигурирующая в соотношении (1.65), зависит не только от интервала температур, но и от вида процесса подвода теплоты. Поэтому величина  $q$  в (1.65) должна быть снабжена индексом, характеризующим вид процесса:

$$c_x = dq_x / dt, \quad (1.69)$$

где  $x$  обозначает тот параметр, который сохраняется постоянным в данном процессе.

Наиболее часто на практике используются теплоемкости изобарного ( $x = p = \text{const}$ ) и изохорного ( $x = v = \text{const}$ ) процессов; эти теплоемкости называют изобарной и изохорной теплоемкостями и обозначают соответственно  $c_p$  и  $c_v$ .

[к оглавлению](#)

[следующая глава](#)