

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Максимов А.Л.
maxial@aha.ru

На основе известной общей зависимости теплоемкости в частных производных от параметров состояния получено дифференциальное уравнение зависимости от температуры с двумя константами. Константы являются характеристиками конкретного вещества. Сопоставление со справочными данными показало хорошее соответствие. Уравнение дополняет феноменологическое описание термодинамики.

Differential equation via temperature was deduced for specific heat of specie two constant with on the base of well known derivative formula. Constants are characteristics of concrete specie.
The results conform table data well. The equation adds logical description of thermodynamics.

P - давление, **V** - объем, **T** - температура, **S** - энтропия, **R** - универсальная термодинамическая постоянная, **ср** - теплоемкость при постоянном давлении, **сv** - теплоемкость при постоянном объеме, **H** - энтальпия, **U** - внутренняя энергия, **G** - энергия Гиббса.

Традиционно теплоемкость различных макросистем – индивидуальных веществ находилась экспериментальным путем или методами статистической физики. Попытаемся аналитически выразить зависимость для теплоемкости и таким образом завершить так называемое феноменологическое описание аппарата термодинамики. Начнем с уравнения для теплоемкости, известный вывод этого уравнения (1) изложен в литературе [1],[2].

$$c_v = c_V = -T(\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_S \quad (1)$$

где $(\partial P / \partial T)_V$ и $(\partial V / \partial T)_S$ - частные производные
Из уравнения состояния $PV=RT$

$$(\partial P / \partial T)_V = R / V \quad (2)$$

В изоэнтропическом процессе $P V^k = \text{const}$, где $k = c_p / c_v$. Ссылаясь на уравнение состояния,

$$V = 1 / (c R T)^{1/(k-1)} \quad (3)$$

где **c** - некоторая константа.

Отметим одну математическую особенность: если $cR = 1$, то величина объема не зависит от единиц измерения **V**, так как она выражена в некоторых относительных единицах.

Обозначим объем в уравнении (3) как \bar{V} .

Частная производная $(\partial V / \partial T)_S$ по уравнению (3)

$$\text{Ln } \bar{V} = - \text{Ln}(cR) / (k-1) - \text{Ln}T / (k-1)$$

$$d \text{Ln } \bar{V} / dT = \text{Ln}(cR) k' / (k-1)^2 + \text{Ln}T k' / (k-1)^2 - 1 / [T (k-1)] \quad (4)$$

(') - обозначает производную как функцию.

С другой стороны

$$d \text{Ln } \bar{V} / dT = d \bar{V} / dT / \bar{V} \quad (5)$$

Ссылаясь на уравнения (4, 5), получим

$$(\partial V / \partial T)_S = \bar{V} \{ [\text{Ln}(cR) + \text{Ln}T] k' / (k-1)^2 - 1 / [T (k-1)] \} \quad (6)$$

Вернемся к уравнению (1)

$$c_v = -RT \bar{V} / V \{ [\text{Ln}(cR) + \text{Ln}T] k' / (k-1)^2 - 1 / [T (k-1)] \}$$

Принимая во внимание соотношения $c_p = c_v + R$; $k = c_p / (c_p - R)$; $k' = -c_p' R / (c_p - R)^2$, получим

$$c_p' = (c_p - R) (1 - \bar{V} / V) / \{ T \bar{V} / V [\text{Ln}(cR) + \text{Ln}T] \} \quad (7)$$

В уравнении (7) величины V и \bar{V} не равны между собой, если $cR \neq 1$. Отношение

\bar{V} / V равно некоторому коэффициенту пропорциональности единиц измерения объема в двух различных случаях единиц измерения объема.

Пусть $\bar{V} / V = R/S_0$ при $cR=1$. Величина S_0 - некоторая постоянная величина для данной макросистемы, характеристика ее свойств. Уравнение (7) преобразуется к виду

$$c_p' = (c_p - R) (1 - R/S_0) / (R/S_0 T \text{Ln}T) \quad (8)$$

Уравнение (8) дифференциальное является аналитической зависимостью для теплоемкости макросистемы. Начальными условиями для его решения могут быть две величины c_{p298} - теплоемкость при $T=298.15$ К и S_0 .

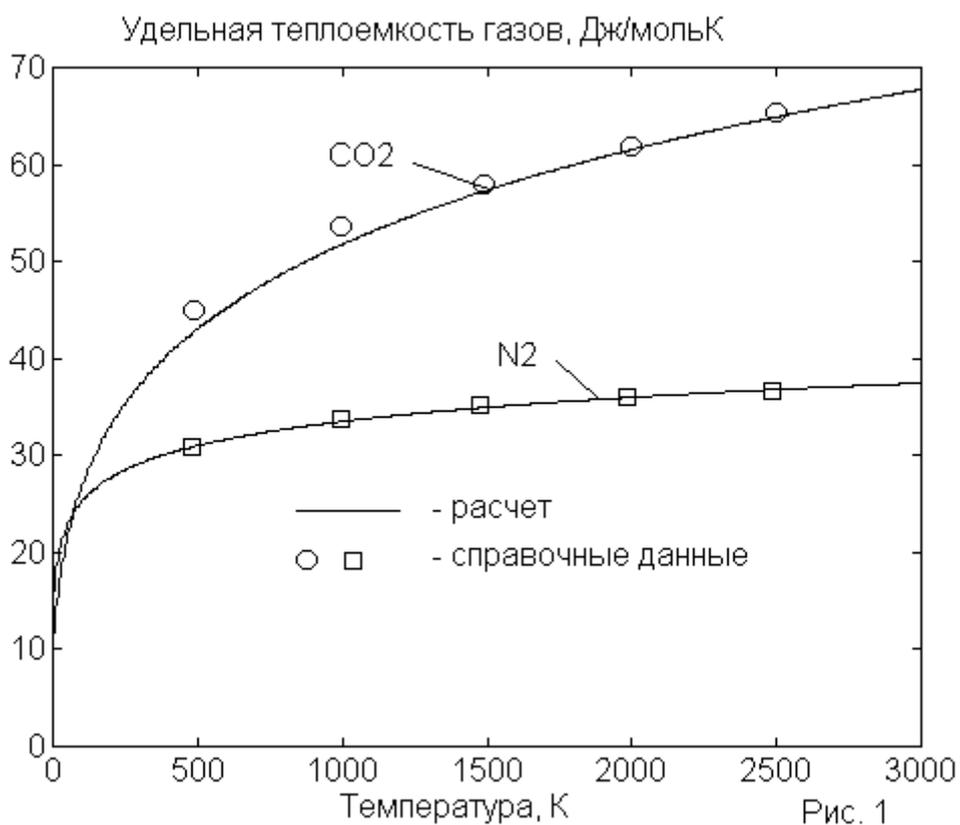
Эти величины являются характеристиками конкретной макросистемы – индивидуального вещества, и они должны быть измерены экспериментальными или определены другими методами. Зависимость теплоемкости от температуры - вычисляется по уравнению (8).

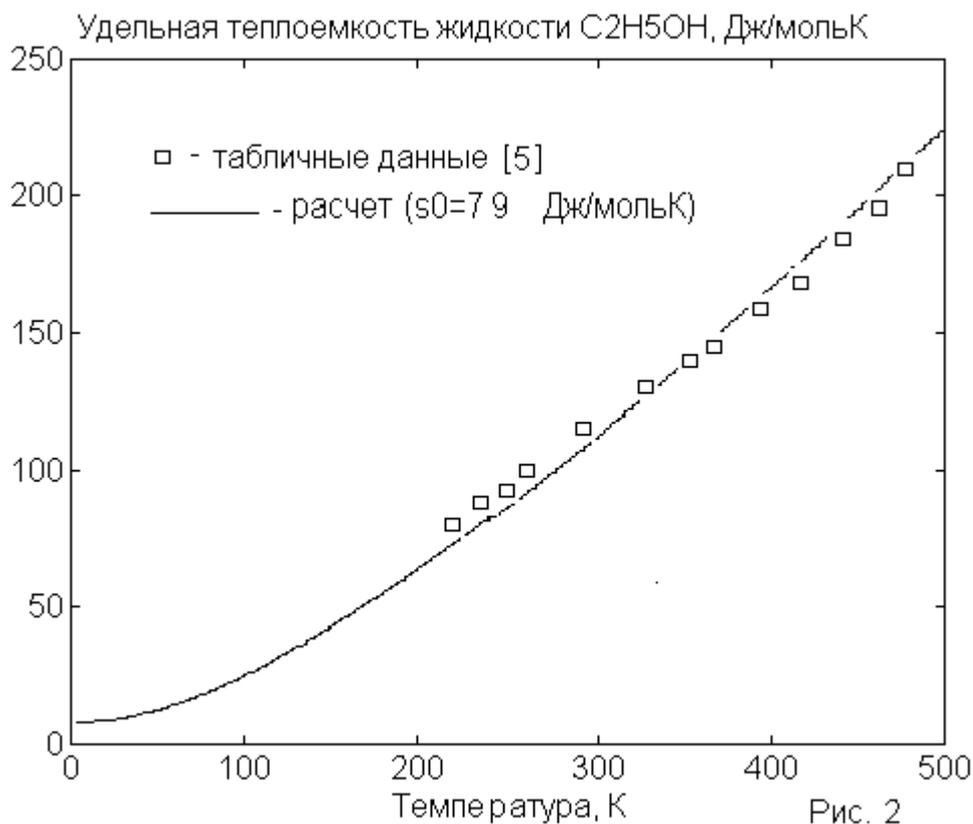
Опыт показывает, что величина S_0 для одноатомных газов близка к R . Для двух и более атомных газов S_0 дискретно увеличивается. В связи с этим можно предположить, что S_0 - это энтропия одной частицы, из которых состоит макросистема, но частицы более сложной по конфигурации, чем простая материальная точка.

Для подтверждения адекватности уравнения (8) были проведены расчеты, результаты которых представлены на рис. 1, 2. Для газа азота N_2 были взяты начальные условия: $c_{p298}=29.124$ Дж/мольК и $S_0=16.55$ Дж/мольК., для газа CO_2 - $c_{p298}=37.138$ Дж/мольК и $S_0=26.0$ Дж/мольК. Расчетные данные сопоставлялись со справочными данными [3],[4],[5]. Сопоставление показало хорошее соответствие справочным данным. В табл. 1 даны значения параметров уравнения для некоторых газов.

Таблица 1. Характеристики для удельных теплоемкостей некоторых веществ

	ср298 Дж/моль К	S0 Дж/моль К	ср2000 Дж/моль К	ср3000 Дж/моль К
CO2	37.138	26.0	61.582	67.73
H2O	33.610	23.5	51.128	55.39
O2	29.320	18.60	38.284	40.30
NO	29.901	16.60	37.097	38.61
CO	29.113	17.20	36.598	38.23
N2	29.124	16.55	35.969	37.46
OH	29.874	13.80	34.390	35.30
H2	28.818	14.62	33.819	34.85
O,N,H	20.869	8.317	20.869	20.87
материальные точки	0	8.314	0	0





В итоге мы можем видеть что в аналитическом уравнении для теплоемкости неизвестными являются только два параметра **S₀** и какое-либо значение теплоемкости, например, **ср₂₉₈**. Для этих параметров требуются справочные таблицы.

$$c_p' = (c_p - R) (1 - R/S_0) / (R/S_0 T \ln T)$$

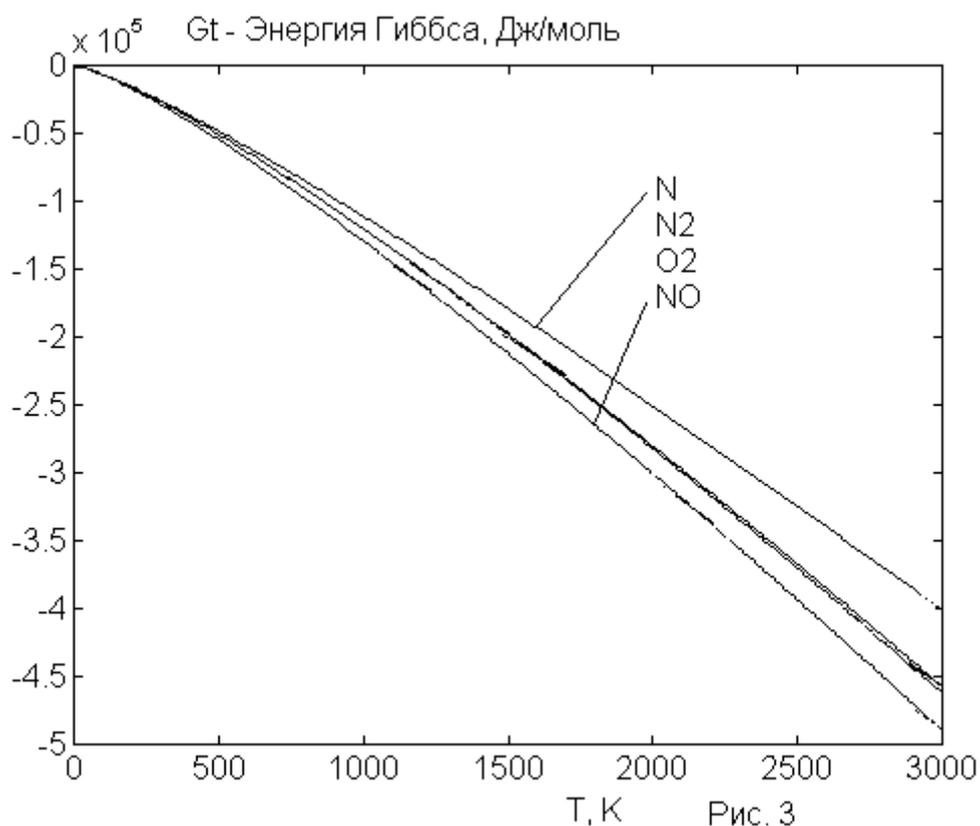
Если известна теплоемкость, начиная от абсолютного нуля температуры, то можно рассчитать, например, энергию Гиббса по формулам.

$$G_T = H_T - S_T T$$

$$S_T = \int_0^T (c_p / T) dT$$

$$H_T = \int_0^T c_p dT$$

На рис. 3 представлены результаты расчетов энергии Гиббса для некоторых веществ.



Л и т е р а т у р а

1. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. - М.: Наука, 1977, 552 стр.
2. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1979, 272 стр.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т1, книга 2.
4. Зубарев В.Н., Козлов Л.Д., Кузнецов М.В. и др. Теплофизические свойства технически важных газов (справочник) - М.: Энергоатомиздат , 1989 - 232 стр., илл.
5. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. - М.: Наука, 1965, 76 стр.
6. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. - М.: Химия, 1975 - 583 стр., илл.