

Wykład 6

Ciepło właściwe substancji prostych

Ciepło właściwe gazów doskonałych

Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałej objętości (C_V)

Zależność stosunku $C_V / \bar{R}$ od temperatury dla gazu doskonałego

Kwantowe „wymrażanie” oscylacyjnych stopni swobody

Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu (C_P)

Stosunek C_P do C_V

Przemiana adiabatyczna gazu doskonałego

Podsumowanie dla czterech wybranych przemian

Ciepło właściwe substancji prostych

Rozpatrzmy przemianę termodynamiczną w trakcie której dostarczamy do substancji prostej ciepło. Z definicji ciepła właściwego:

$$\Delta Q = mc\Delta T$$

gdzie ΔQ to ciepło dostarczone do substancji podczas przemiany, ΔT to zmiana temperatury, a c to ciepło właściwe (w kJ/kg·K)

Z pierwszej zasady termodynamiki dla przemiany $1 \rightarrow 2$: ${}_1Q_2 = U(2) - U(1) + {}_1W_2$

lub dla małego fragmentu drogi przemiany: $\delta Q = dU + \delta W$

Rozpatrzmy to wyrażenie dla substancji prostych i ściśliwych (praca zewnętrzna $\int PdV$) w dwóch ważnych przypadkach:

1) Stała objętość. Ponieważ $\int PdV = 0$ zatem: $\delta W = 0$ i $\delta Q = dU$.

A więc:

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \equiv C_V$$

i zmierzone w tych warunkach ciepło właściwe będzie ciepłem właściwym przy stałej objętości C_V .

2) Stałe ciśnienie. Przy stałym ciśnieniu:

$${}_1W_2 = \int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1) = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

i:

$${}_1Q_2 = U(2) - U(1) + P_2 V_2 - P_1 V_1 = U(2) + P_2 V_2 - U(1) - P_1 V_1$$

Zatem dostarczone ciepło jest różnicą pewnej funkcji stanu w stanie końcowym 2 i początkowym 1:

$${}_1Q_2 = H(2) - H(1)$$

gdzie funkcja stanu H, zdefiniowana w następujący sposób: $H = U + PV$, nazywa się entalpią.

Dla małego fragmentu drogi przemiany (dla dwóch bardzo blisko leżących punktów 1 i 2):

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + P dV = d(U + PV) = dH$$

gdyż dla przemiany izobarycznej:

$$dH = d(U + PV) = dU + P dV + V dP = dU + P dV \quad (\text{zauważmy, że } V dP = 0)$$

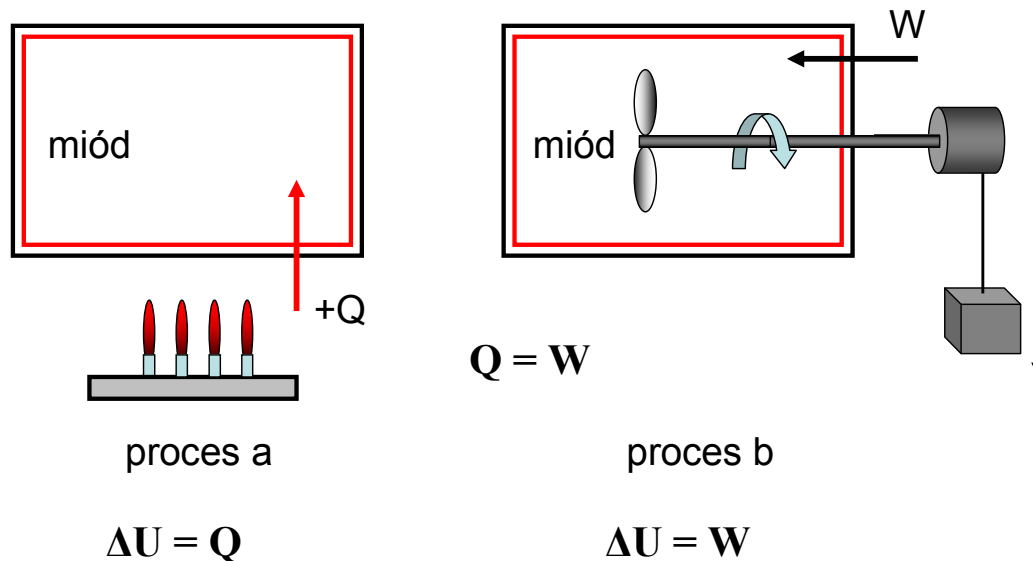
Mamy zatem:

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \equiv C_P$$

i zmierzone w tych warunkach ciepło właściwe będzie ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu C_P .

Ponieważ C_V i C_P wyrażają się poprzez funkcje i parametry stanu, same są też parametrami stanu, niezależnymi od drogi przemiany.

Przykład.



$$U(2) - U(1) = Q_2 - W_2$$

Dla procesu a) $Q = 100 \text{ J}$

Dla procesu b) $W = 100 \text{ J}$.

Oba procesy prowadzą do tego samego stanu końcowego.

Obliczenia $U(2)$ można wykonać dla obu procesów stosując C_V .

Energię wewnętrzną układu w stanie końcowym dla procesu b, można wyliczyć stosując C_V pomimo, że do układu nie dostarczaliśmy ciepła.

Dla substancji w stanie skupienia ciekłym lub stałym (substancja prawie nieściśliwa):

$$dh = du + Pdv + vdP \cong du$$

gdyż zarówno zmiana objętości (dv) jak i objętość właściwa (v) dla tych stanów skupienia są względnie małe. A więc:

$$dh \approx du \approx CdT$$

gdzie C to ciepło właściwe przy stałej objętości lub przy stałym ciśnieniu (różnice będą niewielkie). Jeśli przemiana nie zachodzi w szerokim zakresie temperatur można przyjąć, że ciepło właściwe C nie zależy od temperatury i po scałkowaniu otrzymamy:

$$h_2 - h_1 \approx u_2 - u_1 = C(T_2 - T_1)$$

Przykład.

Oszacuj ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu C_p pary technicznej o ciśnieniu 1 MPa w temperaturze 325°C. Skorzystaj z tablic pary technicznej.

Rozwiązanie. Korzystamy ze wzoru: $C_p \cong \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right)_p$

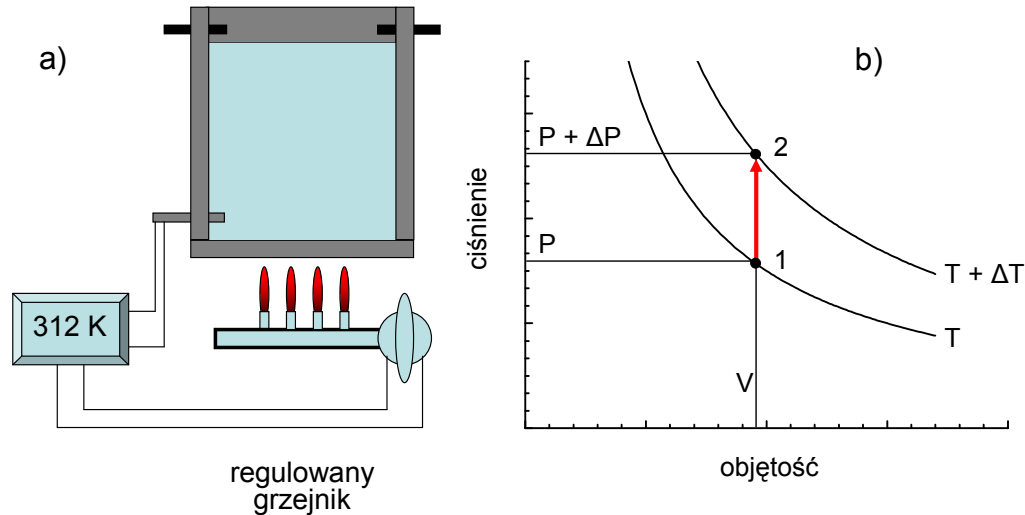
Tablice pary technicznej (SBvW, Tabela B.1.3)

Dla 1 MPa $h(300) = 3051,15$ kJ/kg, dla 1 MPa $h(350) = 3157,65$ kJ/kg. A więc $C_p \approx (3157,65 - 3051,15)/50 = 2,13$ kJ/kgK.

Aby otrzymać ciepło właściwe molowe mnożymy przez 18 (masa cząsteczkowa H_2O)

Ciepło właściwe gazów doskonałych

Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałej objętości (C_V)



n moli gazu doskonałego w zbiorniku o stałej objętości ogrzewamy od temperatury T do $T + \Delta T$. Dostarczamy ciepło ΔQ . Układ nie wykonuje pracy.

Z definicji ciepła właściwego:

$$\Delta Q = nC_V \Delta T$$

gdzie C_V to molowe ciepło właściwe

Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$dU = \delta Q - \delta W,$$

a ponieważ $\delta W = 0$, mamy: $\delta Q = dU = nC_V dT$.

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{d\bar{U}}{dT}$$

C_V jest parametrem termodynamicznym

Dla gazu jednoatomowego:

$$U = n\bar{U} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nN_A kT = \frac{3}{2} n\bar{R}T$$

a więc: $\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n\bar{R}$

co prowadzi do:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{d\bar{U}}{dT} = \frac{3}{2} \bar{R} = 12,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$$

dla gazu jednoatomowego.

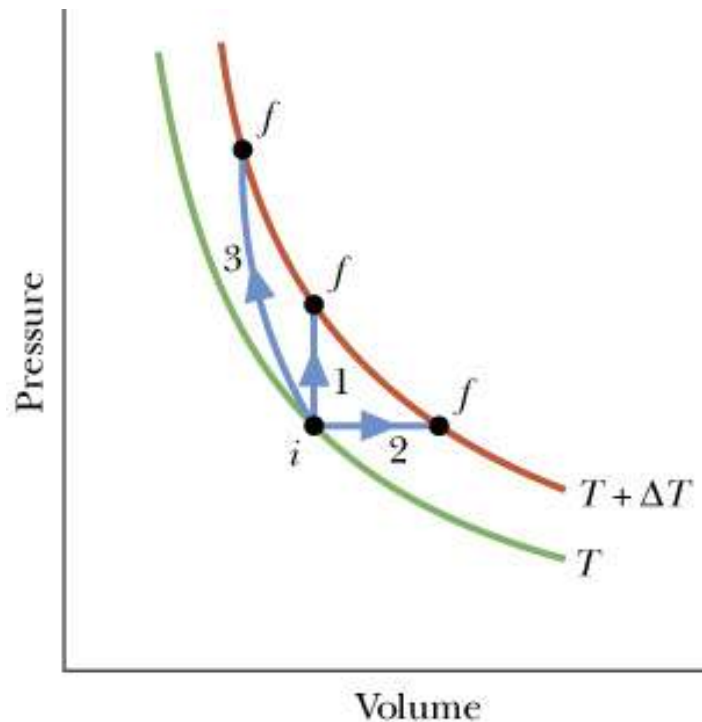
Dla dowolnego gazu doskonałego, z zależności: $C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{d\bar{U}}{dT}$,

i z wcześniej otrzymanych wyrażen na energię wewnętrzną różnych gazów przy różnych założeniach, możemy otrzymać przewidywane wartości molowego ciepła właściwego. Otrzymane wartości liczbowe można porównać z doświadczeniem. Poniższe dane dla gazu doskonałego uwzględniają obroty, ale nie uwzględniają oscylacji cząsteczek.

Cząsteczka	gaz	C_V [kJ/(kmol·K)]
jednoatomowa	doskonały	$(3/2)R = 12,5$
	rzeczywisty, He	– 12,5
	300 K Ar	12,6
dwuatomowa	doskonały	$(5/2)R = 20,8$
	rzeczywisty, N ₂	– 20,7
	300 K O ₂	20,8
wieloatomowa	doskonały	$3R = 24,9$
	rzeczywisty, NH ₄	29,0
	300 K CO ₂	29,7

Zmiana energii wewnętrznej: $\Delta U = n \int_T^{T+\Delta T} C_v(T) dT$

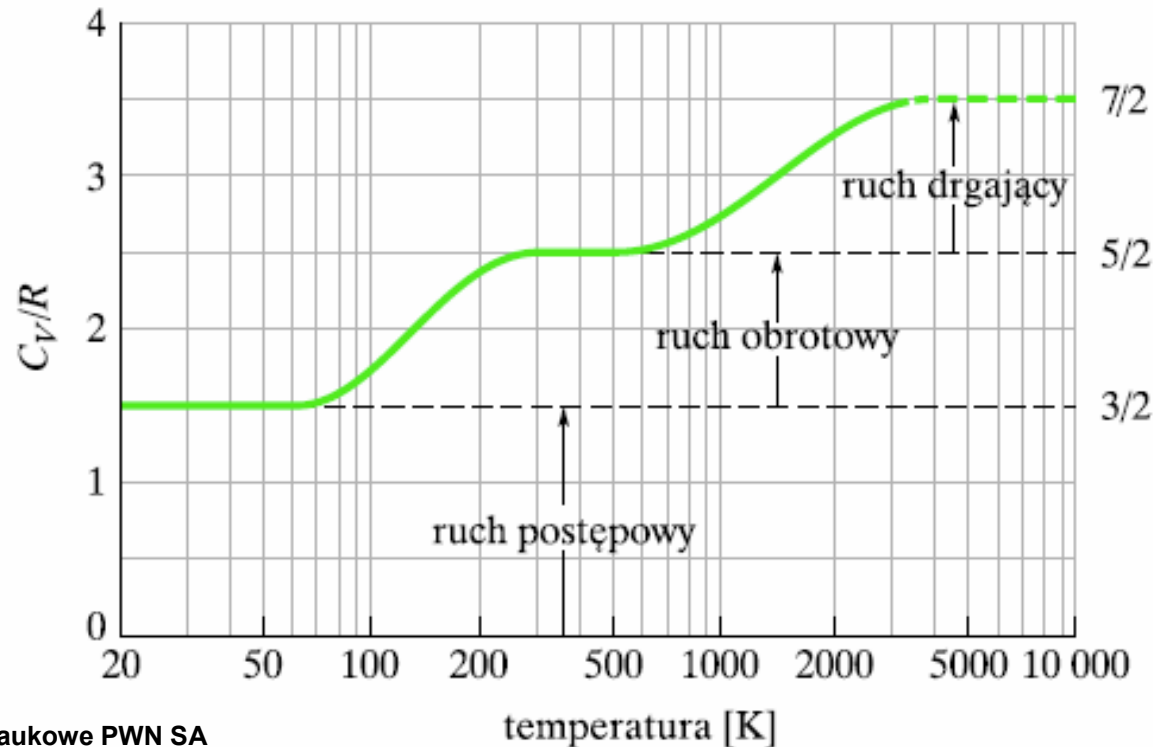
gazu doskonałego zamkniętego w cylindrze z tłokiem (możliwe zmiany objętości i wykonanie pracy), zależy tylko od zmiany temperatury i zmiany z temperaturą ciepła właściwego, nie zależy natomiast od typu procesu, w wyniku którego nastąpiła zmiana temperatury.



Copyright 2005 John Wiley and Sons, Inc

Dla trzech procesów 1, 2, 3 pokazanych na rysunku, przeprowadzających gaz doskonały ze stanu początkowego „i” leżącego na izoterme T do stanów końcowych „f” leżących na izoterme T + ΔT, zmiana energii wewnętrznej ma tę samą wartość. Nie jest istotne, że wartości ciepła ΔQ, pracy ΔW są różne, że różne są także objętości i ciśnienia dla stanów f, ważna jest tylko zmiana temperatury.

Zależność stosunku $C_V/\bar{R}$ od temperatury dla gazu doskonałego



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

Wykres zależności stosunku $C_V/\bar{R}$ od temperatury dla wodoru. Wartość tego stosunku zmienia się od wartości wynikającej z uwzględnienia tylko ruchu postępowego do wartości zawierającej wkłady do energii wewnętrznej od ruchu obrotowego i, dla wyższych temperatur, także dla ruchu oscylacyjnego. Dla niedostatecznie wysokich temperatur średnia energia oscylatora jest mniejsza od kT . Zrozumienie zależności tego typu od temperatury nie jest możliwe na gruncie teorii klasycznej i wymaga teorii kwantowej.

Kwantowe „wymrażanie” oscylacyjnych stopni swobody

Dla klasycznego jednowymiarowego oscylatora harmonicznego mamy:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx; \quad x = x_0 \cos \omega t; \quad v = x_0 \omega \sin \omega t; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \sin^2 \omega t; \quad \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{4} m \omega^2 x_0^2 \quad \langle \cos^2 x \rangle = \langle \sin^2 x \rangle = \frac{1}{2}$$

$$E_{\text{pot}} = \frac{kx^2}{2} = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \cos^2 \omega t; \quad \langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{4} m \omega^2 x_0^2 \quad \langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle$$

Energia całkowita klasycznego oscylatora harmonicznego $E_{\text{calk}} = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2$ jest ciągła; wszystkie wartości są dozwolone:

Z zasady ekwipartycji energii, średnia energia całkowita jednego oscylatora jednowymiarowego (jeden stopień swobody), w zbiorze wielu oscylatorów wymieniających energię, w równowadze termodynamicznej:

$$\langle E \rangle = 2 \cdot \langle E_{\text{kin}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT$$

ze względu na konieczność uwzględnienia energii potencjalnej

$$\begin{array}{l}
\frac{N_4}{N_3} E_4 = 4\hbar\omega \quad P_4 = A \exp(-4\hbar\omega/kT) \\
\frac{N_3}{N_2} E_3 = 3\hbar\omega \quad P_3 = A \exp(-3\hbar\omega/kT) \\
\frac{N_2}{N_1} E_2 = 2\hbar\omega \quad P_2 = A \exp(-2\hbar\omega/kT) \\
\frac{N_1}{N_0} E_1 = \hbar\omega \quad P_1 = A \exp(-\hbar\omega/kT) \\
\frac{N_0}{N_0} E_0 = 0 \quad P_0 = A
\end{array}$$

41.5. Poziomy energetyczne oscylatora harmonicznego znajdują się w równych odległościach $E_n = n\hbar\omega$

Copyright © 1963, California Institute of Technology,
Polish translation by permission of Addison-Wesley
Publishing Company, Inc., Reading, Mass, USA

Jaka będzie średnia energia oscylatora w dużym zbiorze N oscylatorów, z których każdy drga z częstością ω a prawdopodobieństwa obsadzenia kolejnych stanów będą opisane prawem Boltzmannna?

Dla jednowymiarowego kwantowego oscylatora harmonicznego energia całkowita jest skwantowana, a dozwolone wartości energii całkowitej oscylatora wynoszą:

$$E_{\text{calk.,n}} = n \cdot \hbar\omega$$

Prawdopodobieństwo zajęcia poziomu o energii E wynosi:

$$P(E) = \alpha e^{-E/kT}$$

**prawo
Boltzmannna**

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{calk}}}{N_{\text{calk}}} = \frac{N_0 \hbar\omega (0 + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots)}{N_0 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)}$$

gdzie:

$$x = e^{-\hbar\omega/kT}; \quad N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots$$

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{calk}}}{N_{\text{calk}}} = \frac{N_0 \hbar \omega (0 + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots)}{N_0 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)}$$

Szereg geometryczny. Suma wyrazów nieskończonego szeregu geometrycznego jest równa:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} a_0 x^n = \frac{a_0}{1-x}$$

Mianownik, szereg geometryczny o ilorazie x i pierwszym wyrazie 1.

$$x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots = \frac{x}{1-x}$$

Licznik, nieskończona suma szeregów geometrycznych, jak pokazano po prawej.

$$0 + x^2 + x^3 + x^4 + \dots = \frac{x^2}{1-x}$$

Wynik po obliczeniu sum szeregów:

$$0 + 0 + x^3 + x^4 + \dots = \frac{x^3}{1-x}$$

$$\frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\frac{1}{x} - 1}$$

$$0 + 0 + 0 + x^4 + \dots = \frac{x^4}{1-x}$$

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{calk}}}{N_{\text{calk}}} = \frac{N_0 \hbar \omega (0 + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots)}{N_0 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)} = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

Dla wysokich temperatur, stosując rozwinięcie eksponenty ($e^x = 1 + x/1! + x^2/2! + \dots$), biorąc dwa pierwsze wyrazy otrzymujemy:

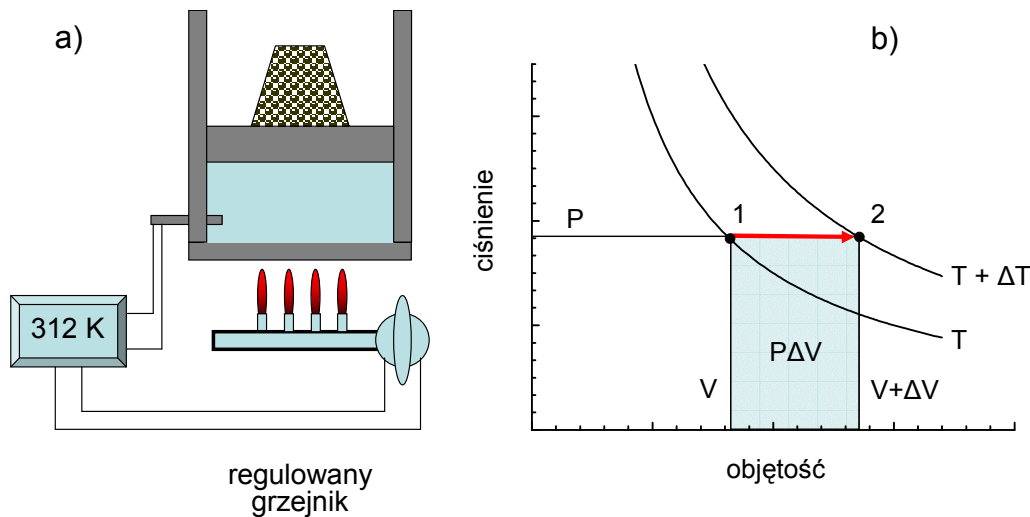
$$\langle E \rangle \Rightarrow \frac{\hbar \omega}{1 + \frac{\hbar \omega}{kT} - 1} = kT$$

Dla temperatury zmierzającej do zera, w granicy, otrzymujemy:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \Rightarrow 0$$

W ten sposób otrzymujemy „wymrażanie” w niższych temperaturach drgań i obrotów o wyższych częstościach; nie dają one wkładu do ciepła właściwego.

Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu (C_p)



n moli gazu doskonałego ogrzewamy od temperatury T do $T + \Delta T$ przy stałym ciśnieniu (stałe obciążenie tłoka). Do układu dostarczamy ciepło ΔQ . Jednocześnie układ wykonuje pracę $\Delta W = P\Delta V$ podnosząc obciążony tłok.

Z definicji ciepła właściwego:

$$\Delta Q = nC_p\Delta T$$

Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$dU = \delta Q - \delta W,$$

a ponieważ: $\delta W = PdV = n\bar{R}dT$, mamy:

$$dU + PdV = d(U + PV) = dH = nC_pdT, \quad \text{gdyż } VdP = 0.$$

Stąd ciepło molowe C_p :

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT} = \frac{d\bar{H}}{dT}$$

C_p jest parametrem termodynamicznym

Mamy także: $C_p = \frac{d\bar{H}}{dT} = \frac{d\bar{U}}{dT} + \frac{d(P\bar{V})}{dT} = C_v + \bar{R},$

$$dU = nC_vdT, \quad P\bar{V} = \bar{R}T,$$

$$C_p = C_v + \bar{R}$$

gdzie wielkości z kreską odnoszą się do 1 mola (kmola).

Stosunek C_P do C_V

Stosunek ciepła właściwego (lub właściwego molowego) przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego (właściwego molowego) przy stałej objętości jest ważnym parametrem, oznaczonym γ i nazywanym „ C_P do C_V ”.

Ze związku: $C_P = C_V + \bar{R}$, po podzieleniu przez C_V , otrzymamy:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{\bar{R}}{C_V}; \quad \frac{C_V}{\bar{R}} = \frac{1}{\gamma - 1}; \quad \frac{C_V T}{\bar{R}} = \frac{T}{\gamma - 1}$$

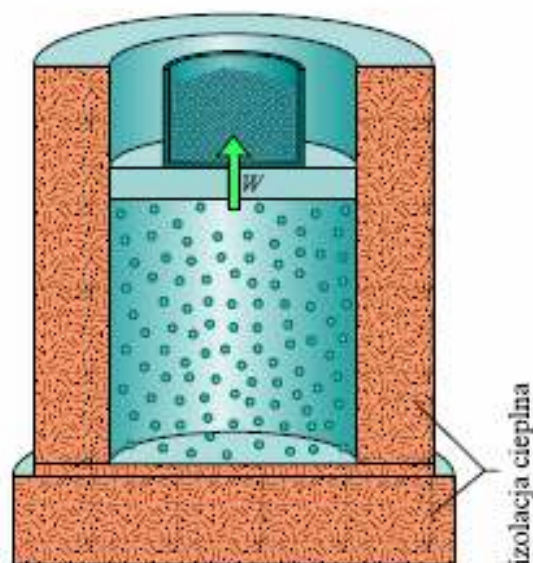
Ponieważ: $\Delta U = nC_V \Delta T$, $\bar{U} = C_V T$ mamy dalej $\bar{R}T = (\gamma - 1)\bar{U}$

dla jednego mola gazu. Dla n moli, mamy: $n\bar{R}T = NkT = (\gamma - 1)U$

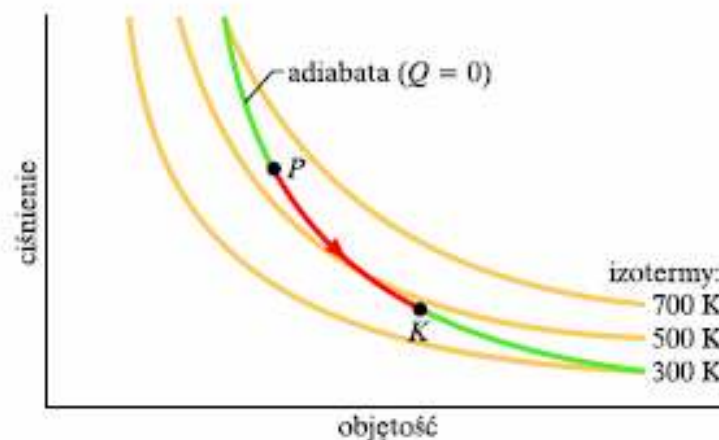
gdzie N to całkowita liczba cząsteczek w rozważanej próbce gazu, a U jest jej całkowitą energią wewnętrzną.

Dla pojedynczej cząsteczki: $U = \frac{1}{\gamma - 1} kT$, skąd znając liczbę aktywnych stopni swobody można wyliczyć γ , czyli C_P do C_V i odwrotnie...

Przemiana adiabatyczna gazu doskonałego

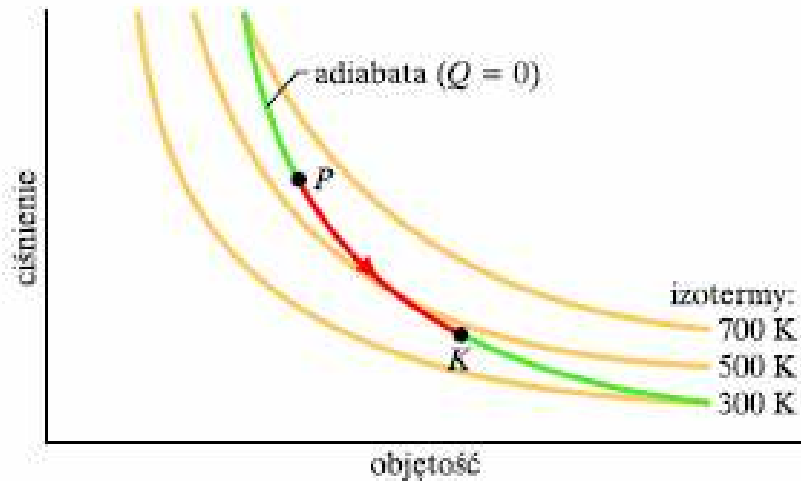


© Wydawnictwo Naukowe PWN SA



Po ujęciu śrutu, tłok przesuwa się do góry (rośnie objętość) wykonując pracę. Temperatura spada. Proces, w którym nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem (proces jest bardzo szybki, lub układ jest bardzo dobrze izolowany) nazywamy przemianą adiabatyczną.

Wykres przemiany adiabatycznej na diagramie P-V nazywamy adiabatą. Adiabata musi przecinać izotermy; podczas izotermicznego rozprężania gazu dopływ ciepła utrzymuje stałą temperaturę i podwyższa ciśnienie (dla tej samej objętości, w porównaniu z przemianą adiabatyczną).



Przesuwający się tłok wykonuje pracę objętościową:

$$\delta W = PdV$$

Ponieważ nie ma dopływu ciepła, z I zasady termodynamiki:

$$dU = \delta Q - \delta W = -PdV$$

odbywa się to kosztem energii wewnętrznej.

Z równania stanu gazu doskonałego mamy: $n\bar{R}dT = d(PV) = PdV + VdP$

skąd: $dT = \frac{PdV + VdP}{n\bar{R}}$ → $-PdV = dU = nC_VdT$

co daje: $-PdV = nC_V \frac{PdV + VdP}{n\bar{R}} = \frac{C_V}{C_P - C_V} (PdV + VdP) = \frac{1}{\gamma - 1} (PdV + VdP)$

Ostatecznie: $-(\gamma - 1)PdV = PdV + VdP; \quad -\gamma PdV = VdP; \quad -\gamma \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P}$

$$-(\gamma - 1)P dV = P dV + V dP; \quad -\gamma P dV = V dP; \quad -\gamma \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P}$$

$$-\gamma \ln V = \ln P + C; \quad \ln(PV^\gamma) = C; \quad PV^\gamma = \text{const}$$

Z równania gazu doskonałego: $P = \frac{n\bar{R}T}{V}.$

Po podstawieniu: $\left(\frac{n\bar{R}T}{V}\right)V^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$

a także: $P\left(\frac{n\bar{R}T}{P}\right)^\gamma = \text{const}; \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$

i, dla przemiany adiabatycznej:

$$PV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad T^{-\gamma} P^{\gamma-1} = \text{const}$$

Zadanie 1

Dętka rowerowa jest napełniona powietrzem do ciśnienia 4,4 atm za pomocą pompki pobierającej powietrze pod ciśnieniem atmosferycznym (1 atm), w temperaturze 20°C (293 K). Jaką temperaturę w skali Celsjusza ma powietrze opuszczające pompkę, jeżeli $\gamma = 1,40$? Pomiń straty ciepła na ogrzanie ścianek pompki.

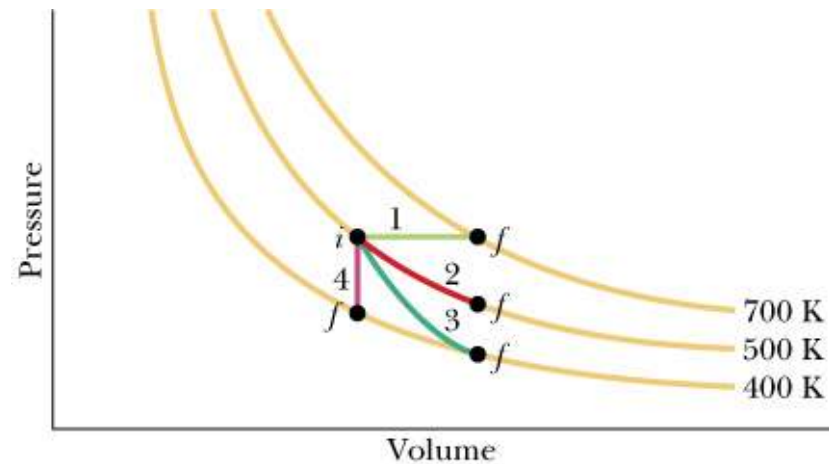
Odp. 173°C

Zadanie 2

Dwa gazy, A i B, zajmujące takie same początkowe objętości V_0 i mające takie same początkowe ciśnienie P_0 zostały gwałtownie sprężone adiabatycznie, każdy do połowy swojej początkowej objętości. Jakie będą stosunki ich ciśnień końcowych do ciśnienia początkowego, jeżeli γ_A jest równe 5/3 (gaz jednoatomowy), a γ_B wynosi 7/5 (gaz dwuatomowy)?

Odp. $P_A = P_0 \times 3,17$, $P_B = P_0 \times 2,64$

Sprawdzian



Copyright 2005 John Wiley and Sons, Inc

Uzereguj zaznaczone na wykresie przemiany według ilości ciepła przekazywanego do gazu. Zaczniij od wielkości największej

Podsumowanie dla czterech wybranych przemian

Przemiana	stała wielkość	nazwa przemiany	równania
1	P	izobaryczna	$Q = nC_p\Delta T$ $W = P\Delta V$
2	T	izotermiczna	$\Delta U = 0, Q = W = n\bar{R}T \ln(V_k/V_p)$
3	$PV^\gamma, TV^{\gamma-1}, T^\gamma P^{1-\gamma}$	adiabatyczna	$Q = 0, \Delta U = W$
4	V	izochoryczna	$Q = \Delta U = nC_v\Delta T;$ $W = 0$

