

## Лекция 17

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### Термины и понятия

Возбудить	Низкая температура
Вымерзнуть	Положение равновесия
Вращательная степень свободы	Порция
Вращательный квант	Разрыв
Высокая температура	Расшатывать (-ся), расшатать
Дискретный ряд значений	Само собой разумеется
Классическая теория теплоемкости	Скачкообразный
Колебательное движение	Сколь угодно
Коэффициент Пуассона	Скрепленный
Молярная теплоемкость	Средняя температура
	Удельная теплоемкость

### 17.1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Теплоемкостью тела называется физическая величина, численно равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы изменить его температуру на один градус:  $C_{\text{тела}} = \frac{\partial Q}{dT}$ .

Удельная теплоёмкость  $c$  – это физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить единице массы этого вещества, чтобы нагреть его на один градус:  $C_{\text{уд}} = c = \frac{\partial Q}{mdT}$ .

Молярная теплопроводность  $C$  – это физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить одному молу вещества, чтобы нагреть его на один градус:  $C_{\text{мол}} = C = \frac{\partial Q}{\frac{m}{\mu} dT}$ .

Соотношение между молярной и удельной теплоёмкостью таково:

$$C = \mu c. \quad (17.1)$$

Количество теплоты  $\Delta Q$ , сообщённое газу с удельной теплоёмкостью  $c$  и массой  $m$ , находится по формуле, известной из школьного курса физики:

$$\Delta Q = cm\Delta t, \quad (17.2)$$

$\Delta t$  – разность температур по шкале Цельсия,  $\Delta t = t_2 - t_1$ .

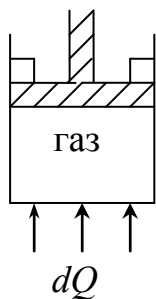
С учётом того, что  $\Delta t = \Delta T$ , где  $\Delta T = T_2 - T_1$  является разностью температур по шкале Кельвина, и формулы (17.1) можно записать формулу (17.2) иначе, а именно:

$$dQ = \frac{m}{\mu} C dT. \quad (17.3)$$

Для нагревания одной и той же массы газа до одной и той же температуры требуется различное количество тепла в зависимости от того, нагревается ли газ при постоянном объёме или при постоянном давлении, т.е. теплоёмкости газов зависят от условий, при которых нагревается газ.

### Молярные теплоемкости при изопроцессах.

1) Найдём молярную теплоёмкость идеального газа  $C_V$  при постоянном объёме. Процесс изохорический. Масса  $m$  газа находится под поршнем в цилиндре. К газу подводится количество теплоты  $dQ$ . Чтобы помешать расширению газа при нагревании, надо закрепить поршень. Тогда газ не сможет поднять поршень, и работа газа против внешних сил равна нулю  $\delta A = 0$  при изохорическом процессе.



Запишем первое начало термодинамики:

$$dQ = dU + dA.$$

Так как  $dA = 0$ , то  $dQ = dU$ , т.е. тепло, сообщённое газу, идёт исключительно на увеличение внутренней энергии газа.

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

$$dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT.$$

Приравниваем:

$$\frac{m}{\mu} C_V dT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT.$$

Получаем:

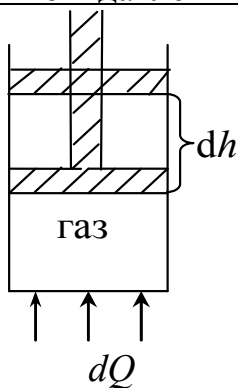
$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad (17.4)$$

$i$  – число степеней свободы молекулы газа.

Удельная теплоёмкость при постоянном объёме:

$$c_V = \frac{C_V}{\mu} \text{ или } c_V = \frac{i R}{2 \mu}.$$

2) Найдем молярную теплоёмкость  $C_p$  идеального газа при постоянном давлении. Процесс изобарический. Масса  $m$  газа находится под поршнем в цилиндре. Будем нагревать газ при постоянном давлении. Поршень поднимается, газ совершает работу, работа при изобарном процессе равна:



$$A = P(V_2 - V_1),$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – соответственно начальный и конечный объёмы газа. Элементарная работа  $dA = PdV$ . Из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

получим  $PdV = \frac{m}{\mu} RdT$ .

Следовательно,  $dA = \frac{m}{\mu} RdT$ .

Согласно первому началу термодинамики:

$$dQ = dU + dA,$$

где  $dQ = \frac{m}{\mu} C_p dT$ , а  $dU = \frac{m i}{\mu 2} RdT$  и  $dA = \frac{m}{\mu} RdT$ .

Подставим выражения  $dQ$ ,  $dU$  и  $dA$  в первое начало термодинамики:

$$\frac{m}{\mu} C_p dT = \frac{m i}{\mu 2} RdT + \frac{m}{\mu} RdT,$$

получим

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

или

$$C_p = C_V + R. \quad (17.5)$$

Отношение теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме обозначим буквой  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V}.$$

$\gamma$  называется коэффициентом Пуассона. Из формул (17.4) и (17.5) получаем:

$$\gamma = \frac{i + 2}{i}. \quad (17.6)$$

Коэффициент Пуассона  $\gamma$  зависит только от числа степеней свободы молекул, из которых состоит газ.

Для одноатомного газа  $i = 3$ , следовательно,  $\gamma = \frac{3+2}{3} = 1,67$ ;

для двухатомного газа  $i = 5$ , следовательно,  $\gamma = \frac{5+2}{5} = 1,40$ ;

для трехатомного газа  $i = 6$ , следовательно,  $\gamma = \frac{6+2}{6} = 1,33$ .

Рассмотренная теория теплоемкости является классической теорией.

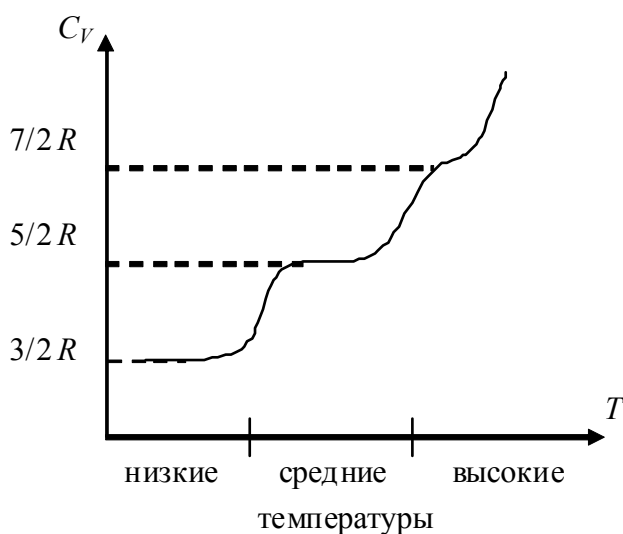
Запишем выводы, которые из нее можно сделать:

1) Молярная теплоемкость газа определяется только числом степеней свободы его молекул и значением универсальной газовой постоянной  $R$ .

2) Газы, молекулы которых построены из одинакового числа атомов, должны иметь одинаковые молярные теплоемкости. Например, молекулы газов  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  имеют число степеней свободы  $i = 5$ , следовательно,  $C_p$  и  $C_V$  для них одинаковы.

3) Молярные теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$  не зависят от температуры.

## 17.2. ПОНЯТИЕ О КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ



Классическая теория теплоемкости согласуется с опытными данными только при средних температурах, т.е. температурах, с которыми имеют дело в обычной повседневной жизни. Опыт показывает, что на самом деле теплоемкость газа зависит от температуры. Например, для двухатомного газа водорода  $H_2$  по классической теории молярная теплоемкость при

постоянном объеме  $C_V = \frac{5}{2}R$  при любой температуре. Эксперимент же дает для  $H_2$  зависимость, показанную на рисунке. Из рисунка видно, что при низких температурах водород  $H_2$  ведет себя как одноатомный газ, при средних температурах – как двухатомный газ, а при высоких температурах – как газ, молекулы которого получили дополнительные степени свободы. Получается, что результаты эксперимента согласуются с классической теорией теплоемкости только при средних температурах. Объяснение этих явлений даётся в квантовой механике.

В классической физике считается само собой разумеющимся, что энергия может меняться непрерывно, т.е. энергия может принимать любые, сколь угодно близкие друг другу значения. Согласно квантовой механике многие физические величины, в том числе энергия, могут принимать только дискретный ряд значений, т.е. энергия, например, может принимать только некоторые значения, а не какие угодно. Скачкообразное изменение (квантование) физической величины - очень характерная черта квантовой механики. Кроме того, в классической теории теплоемкости считается, что все степени свободы равноценны и на каждую степень свободы приходится одна и та же энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ .

В квантовой механике степени свободы не равноценны: на степени свободы, определяющие поступательное движение, приходится одна энергия, а на степени свободы, определяющие вращательное движение – другая. Чтобы молекула начала вращаться, ей надо сообщить определенную порцию (квант) энергии  $\Delta E_{\text{вращ.}}$ . Молекула может получить эту порцию энергии только путем столкновений с другими молекулами. Энергия теплового движения молекулы прямо пропорциональна  $kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура газа. При низких температурах величина  $kT$  мала,

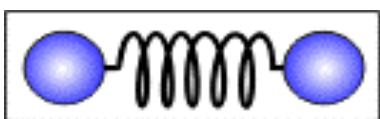
$$kT \ll \Delta E_{\text{вращ.}}$$

поэтому молекулы, сталкиваясь с другими молекулами, не могут получить от них энергию, равную вращательному кванту  $\Delta E_{\text{вращ.}}$ . При низких температурах молекулы не могут иметь вращательные степени свободы, вращательные степени свободы «вымерзают» при низких температурах, и молекулы газа могут двигаться только поступательно. Число степеней свободы, определяющее поступательное движение, равно трем, т.е. молекулы двухатомного газа ведут себя как молекулы одноатомного газа,

обладающие тремя степенями свободы. Молекулярная теплоемкость газа при постоянном объеме  $C_V = \frac{3}{2}R$ .

При высоких температурах величина  $kT$  велика. Энергия теплового движения молекул, пропорциональная величине  $kT$ , становится настолько большой, что жесткая связь между атомами в двухатомных молекулах начинает расшатываться при столкновениях. Атомы совершают колебания около своих положений равновесия. Модель молекулы перестает быть гантельной моделью, а будет представлять собою два атома, скрепленные пружинкой.

При рассмотрении гантельной модели двухатомной молекулы энергия молекулы складывается из кинетической энергии поступательного движения её центра масс (три степени свободы) и кинетической энергии вращения вокруг него (еще две степени свободы). Но колебательное движение атомов в молекуле требует дополнительных степеней свободы,



теперь еще меняется взаимная потенциальная энергия атомов в молекуле. На колебательное движение атомов в молекуле приходится еще две степени свободы. Таким образом, при высоких температурах молекула двухатомного газа обладает семью степенями свободы, и молярная теплоемкость двухатомного газа при постоянном объеме  $C_V = \frac{7}{2}R$ .

При дальнейшем повышении температуры колебания атомов в молекуле становятся настолько интенсивными, что молекулы диссоциируют, т.е. распадаются на составляющие их атомы. На диссоциацию требуется большая энергия,  $C_V$  начинает резко возрастать, практически все подводимое тепло идет на разрыв внутримолекулярных связей, и температура газа почти не повышается.

При средних температурах величина  $kT$  достаточно велика, чтобы возбудить вращение молекулы, и в то же время достаточно мала, чтобы расшатать связи между атомами в молекуле. При средних температурах молекула двухатомного газа обладает пятью степенями свободы и  $C_V = \frac{5}{2}R$ , т.е. при средних температурах классическая и квантовая теории теплоемкости дают одинаковые результаты.

### 17.3. АДИАБАТНЫЙ ПРОЦЕСС

Адиабатным (адиабатическим) процессом называется процесс, идущий без теплообмена с окружающей средой.

$$dQ = 0 \text{ – уравнение адиабатного процесса.}$$

Адиабатный процесс можно осуществить двумя способами:

- 1) осуществить хорошую теплоизоляцию, что практически довольно трудно сделать;
- 2) провести процесс настолько быстро, чтобы не успел произойти теплообмен с окружающей средой. Например, распространение звука – процесс практически адиабатный.

Теплоёмкость адиабатического процесса равна нулю:

$$C_{ad} = \frac{dQ}{\frac{m}{\mu} dT} = 0.$$

Получим уравнение адиабатного процесса. Согласно первому началу термодинамики:

$$dQ = dU + dA.$$

Но для адиабатного процесса  $dQ = 0$ , следовательно

$$dA = -dU.$$

Работа при адиабатном процессе может производиться лишь за счет изменения внутренней энергии.

Так как  $dA = PdV$ , а  $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$ ,

то 
$$PdV = -\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT. \quad (17.7)$$

Это уравнение нельзя проинтегрировать, так как здесь три переменные  $P$ ,  $V$  и  $T$ . Уравнение, связывающее все три переменные – это уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT.$$

Найдем давление  $P = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$  и подставим в уравнение (17.7):

$$\frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV = -\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT.$$

Разделим переменные

$$\frac{dT}{T} = -\frac{2}{i} \frac{dV}{V},$$

проинтегрируем

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{2}{i} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V};$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{2}{i} \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (17.8)$$

Коэффициент Пуассона  $\gamma = \frac{i+2}{i}$ , отсюда  $\frac{2}{i} = \gamma - 1$ .

Уравнение (17.8) теперь можно записать в виде

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

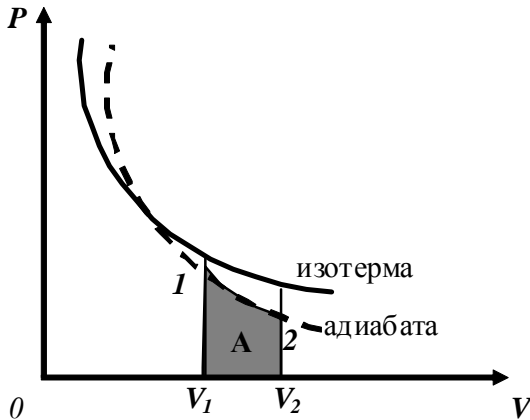
или в виде

$$TV^{\gamma-1} = const. \quad (17.9)$$

Это уравнение адиабатного процесса.

Если из уравнения Менделеева-Клапейрона найти объем газа  $V$  и подставить его в формулу (17.9), то уравнение адиабатного процесса запишется в виде:

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = const.$$



Если же из уравнения Менделеева-Клапейрона найти температуру газа  $T$  и подставить в формулу (17.9), то уравнение адиабатного процесса запишется в виде

$$PV^\gamma = const. \quad (17.10)$$

В таком виде уравнение адиабатного процесса записывается чаще всего. На рисунке видно, что в координатах  $P, V$  адиабата, кривая характеризующая адиабатный

процесс, идет круче чем изотерма.

Найдем работу при адиабатном процессе:

$$dA = -dU,$$

где

$$dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT.$$

Работа

$$A = \int dA = -\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R T_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right).$$



Учитывая, что  $\frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma - 1}$  и  $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ , получим:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right\}.$$

Работа  $A$  графически выражается заштрихованной площадью под адиабатой. При адиабатическом расширении (процесс  $1 \rightarrow 2$  на рисунке) работа, совершаемая газом, меньше работы, совершаемой при изотермическом расширении при одинаковом изменении объёма, т.к. при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, а при изотермическом расширении температура газа  $T$  поддерживается постоянной за счёт притока  $dQ$  извне.

#### 17.4. ПОЛИТРОПИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

*Политропическим процессом* называется процесс, в котором теплоёмкость термодинамической системы постоянна:  $C = \frac{dQ}{\frac{m}{\mu} dT} = const$ . Пока-

зателем политропического процесса (показатель политропы) называется величина  $n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$ , где  $C$  – молярная теплоёмкость системы в политропическом процессе,  $C_P$  и  $C_V$  – молярные теплоёмкости при постоянном давлении и постоянном объёме соответственно.

Выведем уравнение политропического процесса идеального газа. Запишем уравнение первого начала термодинамики:  $dQ = dU + dA$ .

Так как  $dQ = C \frac{m}{\mu} dT$ , то  $C \frac{m}{\mu} dT = dU + dA$  или  $C \frac{m}{\mu} dT = dU + PdV$ .

Изменение внутренней энергии не зависит от процесса и равно  $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT = \frac{m}{\mu} C_V R dT$ . Выразим давление из уравнения Менделеева-

Клапейрона:  $P = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$  или, учитывая, что  $C_P = C_V + R$ , можно запи-

сать  $P = \frac{m}{\mu} \frac{(C_P - C_V)T}{V}$ .

Подставим полученные выражения в уравнение первого начала термодинамики и выполним простые преобразования.

$$C \frac{m}{\mu} dT = \frac{m}{\mu} C_V dT + \frac{m}{\mu} \frac{(C_P - C_V)T}{V} dV,$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} = 0 \text{ или } \frac{dT}{T} + (n - 1) \frac{dV}{V} = 0,$$

где  $n - 1 = \frac{C_P - C_V}{C_V - C}$ , тогда  $n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$ , а уравнение  $\frac{dT}{T} + (n - 1) \frac{dV}{V} = 0$

можно проинтегрировать. Уравнение политропического процесса в переменных  $T$  и  $V$  имеет вид:  $TV^{n-1} = const$ . Исключим температуру с помощью уравнения состояния и запишем уравнение политропы в переменных  $P$  и  $V$ :  $PV^n = const$ .

Все изопроцессы являются частным случаем политропического процесса:

$$PV^\gamma = const, \quad n = \gamma - \text{адиабата.}$$

$PV = const$ ,  $n = 1$  – *изотерма*. Теплоёмкость изотермического процесса:  $C_T = \pm\infty$ .

$P = const$ ,  $n = 0$  – *изобара*. Теплоёмкость изобарического процесса величина постоянная:  $C_P = C_V + R$ .

Теплоёмкость изохорического процесса величина постоянная и равная  $C_V$ , тогда показатель политропы  $n = \pm\infty$ .

$$PV^n = const, \quad P^{\frac{1}{n}}V = const, \quad n = \pm\infty \Rightarrow V = const - \text{изохора.}$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется удельной теплоемкостью? Молярной? Напишите соотношение между ними.
2. Чему равна молярная теплоемкость газа при постоянном объеме?
3. Чему равна молярная теплоемкость газа при постоянном давлении?
4. Что называется коэффициентом Пуассона? Как выражается коэффициент Пуассона через число степеней свободы?
5. Какие выводы можно сделать из классической теории теплоемкости? Как эти выводы согласуются с экспериментальными данными?
6. Дайте понятие о квантовой теории теплоемкости.