

3.3. Теплоемкость.

3.3.1. Теплоемкость простейших процессов.

Теплоемкость тела или системы определяется количеством тепла, необходимым для нагревания тела на 1 градус:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.3.1)$$

Примечание 1. Внимание! В этом параграфе температура измеряется в градусах, т.е. $T = T_k$, а энтропия имеет размерность как определено в параграфе 1.10 формулой (1.10.14): $S = k \ln \Delta\Omega$, если специально не оговаривается.

Удельная теплоемкость определяется как теплоемкость, отнесенная к единице массы тела (1г или 1кг). Если рассматриваем 1 *моль*, то C – *молярная теплоемкость*. Теплоемкость не является функцией состояния, как и количество полученного тепла dQ , и зависит от вида происходящего процесса. Рассмотрим ниже простейшие процессы и теплоемкости в них.

1) *Изохорический процесс* $V = const$. Объем не меняется, работа газа равна нулю:

$$V = const, \quad dA = 0.$$

Тогда изменение внутренней энергии равно полученному теплу: $dQ = TdS = dE$, при этом внутренняя энергия есть функция состояния, причем в этом процессе теплота тоже есть функция состояния. По определению (3.3.1) имеем для теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (3.3.2)$$

Так как при нагревании тела его энергия и энтропия растут, то C_V – положительная величина.

Примечание 2. Популярная в прошлом идея о “теплороде” возникла из смешения понятий Q и E , т.е. из идеи, что тело обладает теплом. Опыты ранее проводились при постоянном объеме $V = const$, работа тела (или над телом) не учитывалась и внутренняя энергия совпадала с теплотой. Отсюда произошло и название “количество тепла”, “теплоемкость” и т.д.

Рассмотрим идеальный одноатомный газ, для которого внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий каждой из молекул:

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}. \quad (3.3.3)$$

Согласно закону о равномерном распределении энергии по степеням свободы на одну степень приходится энергия, равная $\frac{kT_k}{2} = \frac{kT}{2}$. Тогда средняя энергия 1 *моля* идеального одноатомного газа, атомы которого имеют только 3 степени свободы, равна:

$$E = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad (3.3.4)$$

Соответственно определению (3.3.1) *теплоемкость 1 моля идеального одноатомного газа при постоянном объеме* равна:

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12.5 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \quad (3.3.5)$$

При этом получаем формулу для внутренней энергии одного моля идеального газа:

$$E = C_V T + const \quad (3.3.6)$$

В общем случае идеального газа, состоящего из различных по структуре молекул, молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V зависит от числа степеней свободы молекул, однако формула (3.3.6) для внутренней энергии идеального газа остается справедливой.

2) **Изобарический процесс** $p = const$. Теплоемкость при постоянном давлении получаем обычным путем из определения (3.3.1), пользуясь первым началом термодинамики:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE + pdV}{dT} \right)_p = \left(\frac{d(E + pV)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} \right)_p = C_V + \left(\frac{d(pV)}{dT} \right)_p. \quad (3.3.7)$$

Для 1 моля идеального одноатомного газа имеем $E = \frac{3}{2}RT$ и $pV = RT$. Подставим последнее соотношение в (3.3.7) и, дифференцируя, получаем **молярную теплоемкость при постоянном давлении**:

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R \quad (3.3.8)$$

Вообще для любого идеального газа справедливо **соотношение Ю.П. Майера**:

$$C_p - C_V = R \quad (3.3.9)$$

Неравенство $C_p > C_V$ справедливо не только для идеального газа, оно выполняется и для других тел. Это проявление общего принципа Ле Шателье, которому подчиняются и тепловые, и все другие физические процессы.

Примечание 3. Принцип Ле Шателье гласит: внешнее воздействие, выводящее тело из равновесного состояния, всегда стимулирует в этом теле процессы, стремящиеся ослабить результат этого внешнего воздействия.

Соотношение Майера (3.3.9) можно пояснить следующим образом. Если объем постоянен, то сообщение тепла идет на повышение температуры на δT и новое давление равно

$$p = \frac{R}{V}(T + \delta T).$$

Если дать газу возможность расширяться, то давление остается постоянным $p = const$, газ расширяется и охлаждается за счет совершения работы. То есть разогрев в этом случае меньше, чем разогрев при постоянном объеме: $(\delta T)_p < (\delta T)_V$ при том же количестве переданного тепла. Поэтому для того, чтобы разогрев в процессе при постоянном давлении был таким же как при постоянном объеме, необходимо добавить больше тепла.

3) **Изотермический процесс** $T = const$. Температура и внутренняя энергия не меняются

$$T = const, \quad dE = 0$$

и, следовательно, $dQ = dA$. Итак, сколько не передавай тепла телу, его температура остается неизменной $dT = 0$, и поэтому теплоемкость тела в изотермическом процессе равна бесконечности $C_T = \infty$.

3.3.2. Политропические процессы.

Процессы с постоянной теплоемкостью $C = const$ называются **политропическими процессами**. Получим уравнение политропического процесса. Из первого начала имеем для одного моля:

$$dQ = CdT = pdV + dE = pdV + C_V dT = RTdV/V + C_V dT \quad (3.3.10)$$

Откуда получаем:

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C - C_V} \frac{dV}{V} \quad (3.3.11)$$

Решая дифференциальное уравнение (3.3.11), получаем уравнение политропического процесса в переменных T и V :

$$TV^{-\frac{R}{C-C_V}} = const \quad (3.3.12)$$

Введем обозначение – **показатель политропы** n :

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad (3.3.13)$$

тогда уравнение политропического процесса записывается:

$$\begin{aligned} pV^n &= \text{const} \\ TV^{n-1} &= \text{const} \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Отметим в частности, что все элементарные процессы (изобарический, изохорический и изотермический) являются политропическими и их уравнения получаются из общего уравнения (3.3.14).

Адиабатический процесс также относится к политропическим процессам. Для него теплопередача отсутствует: $dQ = CdT = 0$, т.е. теплоемкость адиабатического процесса равна нулю $C = 0$. Тогда уравнение адиабатического процесса имеет вид:

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{const} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{const} \end{aligned}, \quad (3.3.15)$$

где введен *показатель адиабаты* γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (3.3.16)$$

Для одноатомного газа получаем $\gamma = 5/3$. Способность газа нагреваться при адиабатическом сжатии и охлаждаться при адиабатическом расширении используется для многих практических целей.

Приведем несколько примеров использования адиабатического процесса:

- 1) При производстве сухого льда: баллон со сжатым до 40 атмосфер углекислым газом открывают, при этом температура падает до -80°C и часть газа кристаллизуется и превращается в “сухой” лед (снег).
- 2) В двигателях внутреннего сгорания: при резком адиабатическом сжатии воздуха температура поднимается до 500°C и происходит самовоспламенение топлива.

Примечание 4. Можно рассмотреть коэффициент сжимаемости при адиабатическом ($p \sim V^{-\gamma}$) и изотермическом ($p \sim V^{-1}$) процессах. Коэффициент сжимаемости определяется как $\aleph = -1/V(dV/dp)_T$, при этом $\aleph > 0$, т.к. $dV/dp < 0$. Имеем соотношение: $\aleph_{\text{изот}} > \aleph_{\text{адиаб}}$, которое верно также не только для идеальных газов (принцип Ле Шателье).

3.3.3. Теплоемкость и степени свободы. Зависимость теплоемкости от температуры.

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы – это закон классической термодинамики. Мы фактически доказали этот закон, когда рассматривали средние энергии, приходящиеся на поступательные, вращательные и колебательные степени свободы.

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из молекул различной структуры. Будем считать молярную теплоемкость газа таких молекул при постоянном объеме, учитывая, что внутренняя энергия, входящая в (3.3.2), зависит от числа степеней свободы.

- 1) Одноатомный газ: атом рассматривается как точечная частица, которая имеет три поступательные степени свободы (рис. 3.1). При этом молярная теплоемкость при постоянном объеме равна:

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad (3.3.17)$$

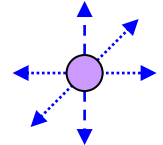


Рис. 3.1.

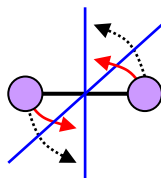


Рис. 3.2.

- 2) Двухатомные молекулы с жесткой связью между двумя атомами имеют 3 поступательных степени свободы и 2 вращательных степени (рис. 3.2). Всего для таких молекул имеем $3 + 2 = 5$ степеней свободы. Жесткая связь между атомами означает, что эта степень свободы (колебательная) исключается из возбуждения (“вымораживается”). Тогда для молярной теплоемкости при постоянном объеме имеем

$$C_v = \frac{5}{2} R \quad (3.3.18)$$

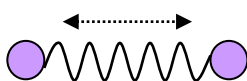


Рис. 3.3.

- 3) Двухатомные молекулы с нежесткой связью между молекулами. Для таких молекул имеем 3 поступательные степени свободы + 2 вращательные степени свободы + 1 колебательная степень свободы (рис. 3.3). На колебательную степень свободы, как было получено в §2.5,

приходится две половинки $kT/2$, т.е. kT . Тогда теплоемкость C_V определяется выражением

$$C_V = \frac{7}{2} R \quad (3.3.19)$$

4) Рассмотрим многоатомную молекулу. Введем число i следующим образом:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}} \quad (3.3.20)$$

где $i_{\text{пост}}$, $i_{\text{вращ}}$, $i_{\text{колеб}}$ – числа соответствующих степеней свободы. Тогда, исходя из равнораспределения энергии по степеням свободы, получаем для внутренней энергии одного моля и теплоемкости, соответственно:

$$E = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R \quad (3.3.21)$$

Во всех рассмотренных случаях теплоемкость при постоянном объеме постоянна и не зависит от температуры. Эти простые формулы хорошо описывают теплоемкости многих газов (одноатомных и многих двухатомных) при комнатной температуре. Однако для 3-х атомных газов наблюдаются чаще отклонения от эксперимента уже при комнатных температурах. Эксперимент показал, что теплоемкость C_V не постоянна, а существенно зависит от температуры.

Рассмотрим качественно экспериментальную зависимость теплоемкости C_V от температуры. Для 2-х атомной молекулы (типа молекулы водорода H_2) закон о классическом распределении энергии по степеням свободы дает

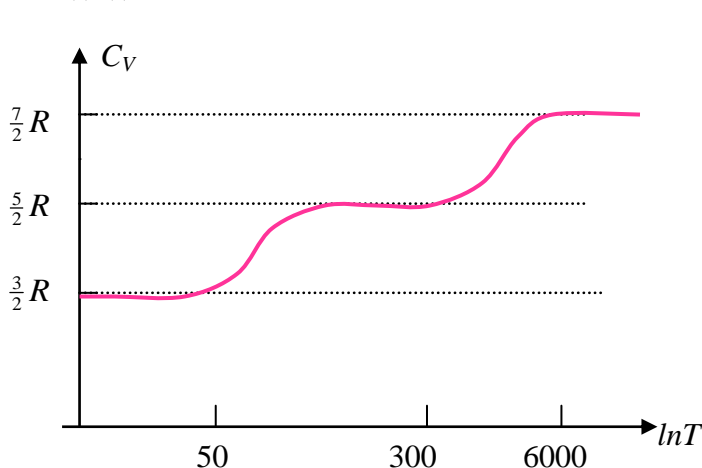


Рис. 3.4.

$$C_V = \frac{7}{2} R = const,$$

в то же время эксперимент показывает зависимость теплоемкости от температуры, как примерно показано на рисунке 3.4. Такая зависимость теплоемкости от температуры показывает, что классический закон равнораспределения энергии по степеням свободы не всегда справедлив или справедлив не при всех температурах. Понимание такой «ступенчатой» зависимости было достигнуто в квантовой физике, где учитывается, что энергия молекул принимает дискретные значения.

Поясним это. Пусть расстояние между двумя уровнями энергии равно $\Delta E = E_2 - E_1$. Тогда если внутренняя энергия теплового движения такая, что $kT_k \ll \Delta E$, то этой тепловой энергии не хватает, чтобы возбудить уровень энергии E_2 и «включить» соответствующую степень свободы. Расстояние между уровнями $\Delta E = E_2 - E_1$ различно для разных степеней свободы. Поэтому при расчете теплоемкости надо учитывать степени свободы, связанные только с уровнем энергии E_1 и доступными для данной температуры возбуждениями. Уровень E_2 в теплоемкости не проявляется.

Для типичной двухатомной молекулы получаются следующие температуры для последовательного и полного включения различных степеней свободы:

$$\text{Для поступательного движения } \Delta E_{\text{пост}} \leq 50 K$$

$$\text{Для вращательного движения } \Delta E_{\text{вращ}} \leq 300 K$$

$$\text{Для колебательного движения } \Delta E_{\text{колеб}} \leq 6000 K$$

С ростом температуры происходит включение степеней свободы. Только при достаточно высоких температурах $kT_k > \Delta E_{\text{кол}}$, когда «включаются» все степени свободы, газ ведет себя в соответствии с классическим законом равнораспределения энергии по всем степеням свободы.

3.3.4. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти.

Распределение Максвелла-Больцмана позволяет получить теплоемкость твердых тел при высоких температурах T , при которых применимо классическое описание. Равновесное состояние кристалла – периодическое расположение атомов в пространстве. Однако, атомы твердого тела не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Это движение и составляет внутреннюю энергию тела. Пусть колебания совершаются вдоль оси Ox , тогда соответствующая энергия такого осциллятора равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \quad (3.3.22)$$

где m – масса атома, κ – упругая постоянная. В §2.5 главы 2 было показано, что на 1 колебательную степень свободы приходится энергия kT (напоминаем, что здесь температура T в Кельвинах). Из расчета видно, что $kT/2$ возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а $kT/2$ – из-за потенциальной энергии колебательного движения.

Если учесть, что атомы в кристаллической решетке колеблются в пространстве по 3-м осям Ox , Oy , Oz (модель для колеблющегося атома показана на рис. 3.5), то средняя энергия одного атома будет равна $\langle E \rangle = 3kT$, а тела состоящего из N атомов равна:

$$\langle E \rangle = 3NkT \quad (3.3.22)$$

Если рассматривать 1 моль твердого тела, то число частиц в моле равно числу Авогадро, т.е. $N = N_A$, тогда имеем:

$$\langle E \rangle = 3N_A kT = 3RT. \quad (3.3.23)$$

Эта энергия играет роль внутренней энергии в термодинамике, поэтому молярная теплоемкость при постоянном объеме твердого тела:

$$C_V = \left(\frac{d\langle E \rangle}{dT} \right)_V = 3R \quad (3.3.24)$$

Это закон Дюлонга и Пти: при высоких температурах молярная теплоемкость всех твердых тел не зависит от температуры и равна постоянному значению:

$$C_V = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}. \quad (3.3.25)$$

Этот закон справедлив для всех твердых тел при достаточно высоких температурах. При низких температурах наблюдается отклонение теплоемкости твердых тел от закона Дюлонга и Пти, что связано с квантовыми свойствами поведения молекул в твердом теле. Вообще при стремлении температуры к абсолютному нулю $T \rightarrow 0$ теплоемкости всех тел также стремятся к нулю (см подробнее §3.4). В действительности, теплоемкость (3.3.25) должна рассматриваться как предел, к которому стремится теплоемкость твердых тел с ростом температуры. Он достигается при обычных температурах для большинства элементов, в том числе металлов, и многих простых соединений. Для ряда твердых тел, состоящих из сложных соединений, этот предел не достигается, т.к. ранее при достижении определенной температуры наступает плавление или разложение вещества.

Примечание 5. Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814–1878;

Пьер Луи Дюлонг, французский физик и химик, 1785–1838;

Алексис Терез Пти, французский физик, 1791–1820

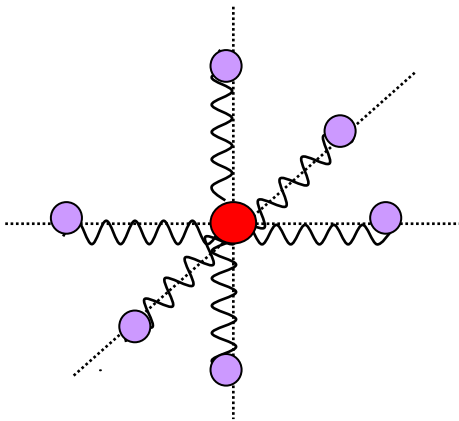


Рис. 3.5.